

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局(43) 国際公開日  
2002年5月2日 (02.05.2002)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 02/35554 A1

(51) 国際特許分類<sup>7</sup>: H01B 1/22, 1/00, 13/00, C09J 9/02, 201/00, B22F 1/02

(21) 国際出願番号: PCT/JP01/08340

(22) 国際出願日: 2001年9月26日 (26.09.2001)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:  
特願2000-325414 2000年10月25日 (25.10.2000) JP  
特願2001-236650 2001年8月3日 (03.08.2001) JP

(71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): ハリマ化成株式会社 (HARIMA CHEMICALS, INC.) [JP/JP]; 〒657-0019 兵庫県加古川市野口町水足671番地の4 Hyogo (JP). 株式会社 アルパック (ULVAC, INC.) [JP/JP]; 〒253-0071 神奈川県茅ヶ崎市萩園2500番地 Kanagawa (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 松葉頼重 (MATSUBA, Yorishige) [JP/JP]. 三澤嘉久 (MISAWA, Yoshihisa) [JP/JP]. 後藤英之 (GOTO, Hideyuki) [JP/JP]. 上田雅行 (UEDA, Masayuki) [JP/JP]. 大迫雄久 (OOSAKO, Katsuhisa) [JP/JP]; 〒300-2635 茨城県つくば市東光台5丁目9番の3 ハリマ化成株式会社 筑波研究所内 Ibaraki (JP). 小田正明 (ODA, Masaaki) [JP/JP]; 〒

(74) 代理人: 金田暢之, 外 (KANEDA, Nobuyuki et al.); 〒107-0052 東京都港区赤坂1丁目9番20号 第16興和ビル8階 Tokyo (JP).

(81) 指定国(国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

(84) 指定国(広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:  
— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイドスノート」を参照。

(54) Title: ELECTROCONDUCTIVE METAL PASTE AND METHOD FOR PRODUCTION THEREOF

A1

(54) 発明の名称: 導電性金属ペースト及びその製造方法

WO 02/35554

(57) Abstract: An electroconductive metal paste which comprises a resin composition comprising a thermosetting resin component, an organic acid anhydride or a derivative thereof or an organic acid and one or more organic solvents and, dispersed homogeneously therein, as an electroconductive medium, ultra-fine metal particles having an average particle diameter of 100 nm or less and being surface-coated with one or more compounds having a group capable of forming a coordinate-type bonding with a metal element contained in said ultra-fine metal particle through a lone electron pair of N, O or S, optionally combined with a metal filler having an average particle diameter of 0.5 to 20  $\mu$ . The electroconductive metal paste is of a low temperature sintering type, exhibits good adhesion and a smooth surface when applied on a substrate and burned, and thus can be used for forming a fine circuit having a low resistance and for printing a high density circuit.

[統葉有]



---

(57) 要約:

[目的]

基板上に塗布、焼成した際、密着力が良く、表面形状がなめらかで、低抵抗活微細な回路を形成できる高密度な回路印刷用の低温焼結型導電性金属ペーストの提供。

[構成]

導電性媒体として、平均粒子径 100 nm 以下の金属超微粒子であって、その表面が該金属超微粒子に含まれる金属元素と N、O、または S の有する孤立電子対による配位的な結合が可能な基を有する化合物の 1 種以上により被覆されているものと、平均粒子径 0.5 ~ 20  $\mu$ m の金属フィラーとを用い、または該金属フィラーを用いることなく、該導電性媒体を加熱硬化する樹脂成分、有機の酸無水物またはその誘導体あるいは有機酸、ならびに一種以上の有機溶剤を含んでなる樹脂組成物中に均一に分散してなる導電性金属ペースト。

## 導電性金属ペースト及びその製造方法

### 技術分野

本発明は、導電性金属ペースト及びその製造方法に関し、より具体的には、スクリーン印刷、ディスペンス印刷などを用いて、リジッドおよびフレキシブルなプリント基板、ICチップ、ガラス基板、セラミック基板等におけるデジタル高密度配線に対応した低インピーダンスでかつ微細な回路形成、層間接合の形成に利用される導電性金属ペースト及びその製造方法に関する。

### 背景技術

極めて粒子径の小さな金属超微粒子、少なくとも、平均粒子径が100nm以下である金属超微粒子の製造方法の一つとして、特開平3-34211号公報には、ガス中蒸発法を用いて調製される10nm以下の金属超微粒子をコロイド状に分散したものとその製造方法が開示されている。また、特開平11-319538号公報などには、還元にアミン化合物を用いる還元析出法を利用して、平均粒子径が数nm～数10nm程度の金属超微粒子をコロイド状に分散したものとその製造方法が開示されている。

この特開平11-319538号公報などに開示される平均粒子径数nm～数10nm程度の金属超微粒子は、コロイド状態を維持するためにその表面が高分子樹脂などで被覆されているものである。

一般に平均粒子径数nm～数10nm程度の金属超微粒子はその融点よりも格段に低い温度（例えば、銀であれば、清浄な表面を有する超微粒子では200℃以下においても）で焼結することが知られている。これは、金属の超微粒子においては、十分にその粒子径を小さくすると、粒子表面に存在するエネルギー状態の高い原子の全体に占める割合が大きくなり、金属原子の表面拡散が無視し得ないほど大きくなる結果、この表面拡散に起因して、粒子相互の界面の延伸がなき

れ焼結が行われるためである。

所望の導通性能を達成せしめる焼結に至らせるためには、この表面を被覆している高分子樹脂などを熱分解もしくは蒸散させる必要があり、その処理温度は、融点の低い銀を導電材料に使用した場合でも、少なくとも300°Cを超える温度とすることが必要である。

前記の超微粒子における表面拡散自体は、300°Cよりも低い温度でも起こるので、含まれる超微粒子相互が緻密な焼結のランダムチェーンを形成して、全体がネットワーク状になって、漸く所望の電気導電性を獲得できるためには、コロイド状態を維持するために粒子表面に存在する高分子樹脂が障害となってくる。そのため、300°Cよりも低い温度で乾燥・硬化せしめた場合には、ペースト中で、金属超微粒子があまりにも安定化したコロイド状となっていることが逆に災いして、導電に必要なランダムチェーンを形成させることができず、実用上の基準からすると、結果的に抵抗が遙かに高くなってしまう。

しかしながら、少なくとも300°Cを超える温度で焼成を行う必要があると、当然のことながら、このような導電性金属ペーストを印刷する基材も、300°Cを超える焼成温度に十分に耐えるものでなくてはならない。つまり、利用できる基材材質などの選択幅も、自ずから限られてくる。加えて、このような温度で焼結する必要があると、この導電性金属ペーストに応用できる、耐熱性に優れた有効な有機バインダーがないため、基板に対する密着力が弱く、剥がれやすく、また、傷が付きやすい等の機械的強度の面でも、克服すべき不具合も有している。

なお、平均粒子径10nm以下の超微粒子相互の焼結が進むと、その表面拡散が速いことに伴い、接触している超微粒子が相互に融着し、さらには、最終的には、融合を起こして、粒成長という現象を生じる。この粒成長とは、接触した複数の微粒子がその界面を融合し、相互に相手を取り込むことによって、一つの大きな粒子に成長する現象をいう。その際、複数の微粒子全体として、表面積の減少が進み、複数の微粒子で形成されていた複合体外縁内に含まれる、複数微粒子間に存在していた隙間が除かれ、結果的に、その複合体の見掛けの体積が小さくなる「体積収縮」が起こる。一般に、従来組成の超微粒子を用いた導電性金属ペ

ペーストでは、その平均粒子径が小さくなるほど、表面積の減少や「体積収縮」における変化率は大きくなり、また、硬化物の表面にヒビや割れを誘起させ、あるいは、基板との密着界面の破壊も伴うこともある。このような理由のため、従来組成の超微粒子を用いた導電性金属ペーストでは、膜厚が増すとともに、均一な製膜が難しく、例えば、数ミクロン以上、特には、十ミクロンを超える厚膜を形成する際、その導電性を所望の範囲にすることは一層困難さが増している。

一方、一般的な汎用の導電性ペーストは、粉碎法、電解法、還元法等で作製される平均粒子径  $0.5 \sim 20 \mu\text{m}$  の金属粉を使用しており、バインダー樹脂の硬化収縮により、金属粉相互を物理的に接触させ、電気導通をとるので、各金属粒子内の抵抗は十分に小さく、接触面積も比較的大きくなっている、通電性も良好となっている。その利点から、形成される膜厚と線幅が極端に狭くない様々な分野では、平均粒子径  $0.5 \mu\text{m}$  以上の金属粉を使用した従来型のペーストが利用されているものの、近年の情報端末の小型化に伴うプリント配線の配線ピッチの狭小化、半導体内回路のファイン化に伴い、形成される膜厚と線幅が狭くなると、金属粉の粒子径が大きすぎるため、従来型のペーストでは十分対応しきれなくなっているのが現状である。より具体的に述べると、仮に、数ミクロン程度の膜厚となると、厚さ方向には、金属粒子が 2 ~ 3 個しか存在しない状態となると、粒子同士の接触本来の不均一性に由来して、導電性のバラツキが相対的に大きくなり、結果として、通電安定性が不十分となってしまう。さらには、粒子数が少なくなるとともに、その金属粒子の粒形を反映して表面に凹凸が生じ、平滑さが損なわれる。

### 発明の開示

高密度配線化の市場要求に伴い、回路描画に利用される導電性金属ペースト自身、細線化、低抵抗化、更には、低温硬化性にも優れた性能が要求される。この観点から、従来から提案されている、様々な金属微粉を用いた導電性金属ペーストを検討すると、これまでの金属微粉を用いた導電性金属ペーストの中には、所望の導通性を達成しつつ、一方では、低温で硬化できるバインダー樹脂を用いて、

導電性・機械的強度の両性能を十分に満足する高密度な回路印刷用の導電性金属ペーストが存在しないのが現状である。

加えて、従来利用されていた金属フィラーの粒子径と比較し、その回路印刷における最小線幅のバラツキの許容範囲が小さくなるような、超ファイン回路印刷への応用可能な、超高密度、あるいは超ファイン回路印刷用の導電性金属ペーストが存在しないのが現状である。

本発明は上記の課題を解決するもので、本発明の目的は、導電性金属ペーストを構成する導電性媒体として、金属超微粒子に加えて、より粒子径の大きな金属フィラーをも用いて、基板上に塗布、焼成した際、密着力が良く、比較的に厚さを増した際にも、表面形状がなめらかで、また、低抵抗かつ微細な回路を形成できる、高密度な回路印刷用の低温焼結型導電性金属ペースト、ならびにその製造方法を提供することにある。加えて、本発明の目的には、粒子径の大きな金属フィラーに代えて、導電性金属ペーストを構成する導電性媒体の主体として、金属超微粒子を用いて、基板上に塗布、焼成した際、密着力が良く、表面形状が極めてなめらかで、また、低抵抗かつ超微細な回路を形成できる、超ファイン回路印刷用の低温焼結型導電性金属ペースト、ならびにその製造方法を提供することにある。

本発明者らは、前記課題を解決すべく、銳意研究を進めた結果、導電性金属ペーストを構成する導電性媒体として、金属の超微粒子を用いる場合、導電性金属ペースト自体を調製する際には、安定化されたコロイド状態は、耐凝集性を向上する上では好ましいものの、例えば、有機バインダーとして用いる熱硬化性樹脂を加熱硬化させる際、前記コロイド状態の維持に貢献している、金属の超微粒子表面を被覆する分子層がそのまま残留していると、優れた導電性を達成する上で不可欠な、低温度における焼結による接触界面の融着が阻害を受けることを見出した。かかる知見に基づき、さらなる研究・検討を進めた結果、導電性金属ペースト自体を調製し、室温近くで保管する間は、安定化されたコロイド状態の維持に貢献する、金属の超微粒子表面を被覆する分子層を設け、一方、低温硬化型の有機バインダーを加熱硬化させる時点では、前記表面を被覆する分子層を有効に

除去することができる構成とすると、薄膜配線パターンに適用した際、適正な温度において加熱処理、例えば、加熱硬化させた有機バインダーにより、十分な基板との接着性を持ち、均一にコロイド状に分散している超微粒子を用いていることによる、表面形状の平滑性と、高密度な回路描画性の利点を保持しつつ、形成される薄膜配線パターンに付与される導電性は十分に高く、またその再現性も高く保つことが可能であることを見出した。

より具体的には、導電性金属ペーストを構成する金属超微粒子は、加熱処理(加熱硬化など)までは、その表面を金属超微粒子に含まれる金属元素と配位的な結合が可能な基として、窒素、酸素、またはイオウ原子を含み、これら原子の有する孤立電子対による配位的な結合が可能な基を有する化合物一種以上、例えば、末端アミノ基を1以上有するアミン化合物一種以上により被覆された状態とするため、金属超微粒子に対して所定の含有比率で、前記窒素、酸素、またはイオウ原子を含む基を有する化合物一種以上を含有させる。加えて、このコロイド状の金属超微粒子が分散されるワニス状の樹脂組成物中に、前記窒素、酸素、またはイオウ原子を含む基を有する化合物、例えば、アミン化合物の末端アミノ基と加熱時に反応し、金属超微粒子表面からの前記窒素、酸素、またはイオウ原子を含む基を有する化合物の離脱を可能とする有機の酸無水物またはその誘導体あるいは有機酸を添加してなる組成とすることにより、金属超微粒子を安定なコロイド状に分散する導電性金属ペーストとなり、優れた微細なラインの印刷性、保管時の耐凝集性は高いままで、比較的に低い温度で有機バインダーの加熱処理、例えば、加熱硬化を行うとも、所望の導電性を有する導電性金属ペースト硬化物とできることを、本発明者は見出した。かかる知見に加えて、形成する配線パターンの膜厚を増した際にも、金属超微粒子の焼結に伴う「体積収縮」の影響を緩和する上では、金属超微粒子に加えて、より大きな粒子径を有する金属フィラーをも併用すると、全体膜厚は、金属フィラーにより維持しつつ、その間隙を金属超微粒子の焼結した構造で充密され、また、表面の平坦化がなされ、金属フィラーと金属超微粒子の焼結した構造とで極めて良好な導電性が達成されることを本発明者は見出し、かかる知見に基づき、本発明を完成するに至った。

すなわち、本発明における第一の形態は、高密度な回路印刷用の低温焼結型導電性金属ペーストであり、本発明にかかる高密度な回路印刷用の低温焼結型導電性金属ペーストは、

導電性金属ペーストであって、

該導電性金属ペーストは、ワニス状の樹脂組成物と、その中に均一に分散された、金属フィラーならびに微細な平均粒子径の金属超微粒子とを含んでなり、

前記金属フィラーは、その平均粒子径が  $0.5 \sim 20 \mu\text{m}$  の範囲に選択され、

前記微細な平均粒子径の金属超微粒子は、その平均粒子径が  $1 \sim 100 \text{ nm}$  の範囲に選択され、

金属超微粒子表面は、かかる金属超微粒子に含まれる金属元素と配位的な結合が可能な基として、窒素、酸素、またはイオウ原子を含み、これら原子の有する孤立電子対による配位的な結合が可能な基を有する化合物 1 種以上により被覆されており、

前記金属超微粒子 100 質量部に対して、前記窒素、酸素、またはイオウ原子を含む基を有する化合物一種以上を総和として、 $0.1 \sim 60$  質量部を含有してなり、

前記ワニス状の樹脂組成物は、有機バインダーとして機能する樹脂成分、前記窒素、酸素、またはイオウ原子を含む基を有する化合物に対して、加熱した際、その窒素、酸素、またはイオウ原子を含む基との反応性を有する化合物成分、ならびに少なくとも一種以上の有機溶剤を含み、

前記金属フィラーならびに微細な平均粒子径の金属超微粒子の総和、100 質量部当たり、前記ワニス状の樹脂組成物を  $5 \sim 100$  質量部含有してなることを特徴とする導電性金属ペーストである。例えば、前記窒素、酸素、またはイオウ原子を含む基を有する化合物に対して、加熱した際、その窒素、酸素、またはイオウ原子を含む基との反応性を有する化合物成分として、有機の酸無水物またはその誘導体あるいは有機酸を含むことを特徴とする導電性金属ペーストである。なお、かかる導電性金属ペーストは、微細な平均粒子径の金属超微粒子が、銀、金、銅、白金、パラジウム、ロジウム、ルテニウム、イリジウム、オスミウム、

タングステン、ニッケル、タンタル、ビスマス、鉛、インジウム、錫、亜鉛、チタンのうち少なくとも1種類以上の金属で形成された金属超微粒子であることを特徴とする導電性金属ペーストとすることができる。さらには、微細な平均粒子径の金属超微粒子は、その平均粒子径が2～10nmの範囲に選択されていることがより好ましい。

本発明の導電性金属ペーストにおいては、ワニス状の樹脂組成物中に含有される、有機バインダーとして機能する樹脂成分は、熱硬化性樹脂から選択されていることが好ましい。

一方、金属超微粒子表面の被覆に利用される、前記窒素、酸素、またはイオウ原子を含む基を有する化合物として、末端アミノ基を1以上有するアミン化合物一種以上を選択することができる。その際、例えば、かかる末端アミノ基を1以上有するアミン化合物一種以上は、アルキルアミンであることがより好ましい。

本発明の導電性金属ペーストにおいては、特に、前記金属フィラーと微細な平均粒子径の金属超微粒子との含有比率は、前記微細な平均粒子径の金属超微粒子10質量部当たり、金属フィラーを0.1～1000質量部の範囲に選択されていることが好ましい。

加えて、本発明は、上述する導電性金属ペーストを高い再現性で、効率よく製造する方法をも提供し、すなわち、本発明の導電性金属ペーストの製造方法は、

ワニス状の樹脂組成物中に、金属フィラーならびに微細な平均粒子径の金属超微粒子を均一に分散してなる導電性金属ペーストを調製するに際し、

前記微細な平均粒子径の金属超微粒子は、その平均粒子径が1～100nmの範囲に選択され、

金属超微粒子表面は、かかる金属超微粒子に含まれる金属元素と配位的な結合が可能な基として、窒素、酸素、またはイオウ原子を含み、これら原子の有する孤立電子対による配位的な結合が可能な基を有する化合物1種以上により被覆された状態において、一種以上の有機溶剤中に分散されてなる金属超微粒子の分散液を用い、

その際、必要に応じて、前記金属超微粒子の分散液は、前記金属超微粒子10

0質量部に対して、前記窒素、酸素、またはイオウ原子を含む基を有する化合物一種以上を総和として、0.1～60質量部を含有してなる組成に調製し、

前記金属超微粒子の分散液に対して、

前記ワニス状の樹脂組成物に含まれる、有機バインダーとして機能する樹脂成分、前記窒素、酸素、またはイオウ原子を含む基を有する化合物に対して、加熱した際、その窒素、酸素、またはイオウ原子を含む基との反応性を有する化合物成分、ならびに、必要に応じて、有機溶剤を、混合・攪拌して、ワニス状の樹脂組成物とし、その中に、前記金属超微粒子を均一に分散してなるペースト状の混合物とし、

さらに、前記ペースト状の混合物に、その平均粒子径が0.5～20μmの範囲に選択されてなる金属フィラーを加えて、均一に混合してペーストとし、

その際、前記金属フィラーならびに微細な平均粒子径の金属超微粒子の総和、100質量部当たり、前記ワニス状の樹脂組成物の含有比率を5～100質量部に調整してなるペーストとすることを特徴とする導電性金属ペーストの製造方法である。例えば、前記窒素、酸素、またはイオウ原子を含む基を有する化合物に対して、加熱した際、その窒素、酸素、またはイオウ原子を含む基との反応性を有する化合物成分が、有機の酸無水物またはその誘導体あるいは有機酸であることを特徴とする導電性金属ペーストの製造方法とすることができます。

本発明者らは、上記の知見に基づき、別途に超ファイン回路印刷用の導電性金属ペーストの発明をも完成した。すなわち、導電性金属ペーストを構成する導電性媒体として、比較的に粒子径の大きな金属フィラーを利用せず、金属の超微粒子のみを用いる場合、導電性金属ペースト自体を調製し、室温近くで保管する間は、安定化されたコロイド状態の維持に貢献する、金属の超微粒子表面を被覆する分子層を設け、一方、例えば、低温硬化型の有機バインダーを加熱硬化させる時点では、前記表面を被覆する分子層を有効に除去することが可能な構成とすると、適正な温度において加熱処理、例えば、加熱硬化させた有機バインダーにより、十分な基板との接着性を持ち、均一にコロイド状に分散している超微粒子を用いていることによる、表面形状の平滑性、超微細な回路描画性の利点を保持し

つつ、形成される薄膜配線パターンに付与される導電性は十分に高く、またその再現性も高く保つことが可能であることを見出した。

より具体的には、導電性金属ペーストを構成する金属超微粒子は、加熱処理までは、その表面を金属超微粒子に含まれる金属元素と配位的な結合が可能な末端アミノ基を1以上有するアミン化合物一種以上により被覆された状態とするため、金属超微粒子に対して所定の含有比率で、前記アミン化合物一種以上を含有させ、加えて、このコロイド状の金属超微粒子が分散されるワニス状の樹脂組成物中に、前記アミン化合物の末端アミノ基と加熱時に反応し、金属超微粒子表面からの前記アミン化合物の離脱を可能とする有機の酸無水物またはその誘導体あるいは有機酸を添加してなる組成とすることにより、金属超微粒子を安定なコロイド状に分散する導電性金属ペーストとなり、優れた超微細なラインの印刷性、保管時の耐凝集性は高いままで、比較的に低い温度で有機バインダーの加熱硬化を行うとも、所望の導電性を有する導電性金属ペースト硬化物とできることを、本発明者は見出した。

すなわち、本発明における第二の形態は、超ファイン回路印刷用の低温焼結型導電性金属ペーストであり、本発明にかかる超ファイン回路印刷用の低温焼結型導電性金属ペーストは、

導電性金属ペーストであって、

該導電性金属ペーストは、ワニス状の樹脂組成物と、その中に均一に分散された、微細な平均粒子径の金属超微粒子とを含んでなり、

前記微細な平均粒子径の金属超微粒子は、その平均粒子径が1～100nmの範囲に選択され、

金属超微粒子表面は、かかる金属超微粒子に含まれる金属元素と配位的な結合が可能な基として、窒素、酸素、またはイオウ原子を含み、これら原子の有する孤立電子対による配位的な結合が可能な基を有する化合物1種以上により被覆されており、

前記ワニス状の樹脂組成物は、有機バインダーとして機能する樹脂成分、前記窒素、酸素、またはイオウ原子を含む基を有する化合物に対して、加熱した際、

その窒素、酸素、またはイオウ原子を含む基との反応性を有する化合物成分、ならびに少なくとも一種以上の有機溶剤を含み、

前記金属超微粒子 100 質量部に対して、前記窒素、酸素、またはイオウ原子を含む基を有する化合物一種以上を総和として、0.1～60 質量部を含有してなることを特徴とする導電性金属ペーストである。例えば、前記窒素、酸素、またはイオウ原子を含む基を有する化合物に対して、加熱した際、その窒素、酸素、またはイオウ原子を含む基との反応性を有する化合物成分として、有機の酸無水物またはその誘導体あるいは有機酸を含むことを特徴とする導電性金属ペーストである。なお、かかる導電性金属ペーストは、微細な平均粒子径の金属超微粒子が、銀、金、銅、白金、パラジウム、タンクステン、ニッケル、タンタル、ビスマス、鉛、インジウム、錫、亜鉛、チタンのうち少なくとも 1 種類以上の金属で形成された金属超微粒子であることを特徴とする導電性金属ペーストとすることができる。さらには、微細な平均粒子径の金属超微粒子は、その平均粒子径が 2～10 nm の範囲に選択されていることが好ましい。

本発明の導電性金属ペーストにおいては、ワニス状の樹脂組成物中に含有される、有機バインダーとして機能する樹脂成分は、熱硬化性樹脂、あるいは、熱可塑性樹脂または熱分解性樹脂から選択されていることが好ましい。

一方、金属超微粒子表面の被覆に利用される、前記窒素、酸素、またはイオウ原子を含む基を有する化合物として、末端アミノ基を 1 以上有するアミン化合物一種以上を選択することができる。その際、例えば、かかる末端アミノ基を 1 以上有するアミン化合物一種以上は、アルキルアミンであることがより好ましい。

加えて、本発明は、上述する導電性金属ペーストを高い再現性で、効率よく製造する方法をも提供し、すなわち、本発明の導電性金属ペーストの製造方法は、

ワニス状の樹脂組成物中に、微細な平均粒子径の金属超微粒子を均一に分散してなる導電性金属ペーストを調製するに際し、

前記微細な平均粒子径の金属超微粒子は、その平均粒子径が 1～100 nm の範囲に選択され、

金属超微粒子表面は、かかる金属超微粒子に含まれる金属元素と配位的な結合

が可能な基として、窒素、酸素、またはイオウ原子を含み、これら原子の有する孤立電子対による配位的な結合が可能な基を有する化合物1種以上により被覆された状態において、一種以上の有機溶剤中に分散されてなる金属超微粒子の分散液を用い、

その際、必要に応じて、前記金属超微粒子の分散液は、前記金属超微粒子10質量部に対して、前記窒素、酸素、またはイオウ原子を含む基を有する化合物一種以上を総和として、0.1～60質量部を含有してなる組成に調製し、

前記金属超微粒子の分散液に対して、

前記ワニス状の樹脂組成物に含まれる、有機バインダーとして機能する樹脂成分、前記窒素、酸素、またはイオウ原子を含む基を有する化合物に対して、加熱した際、その窒素、酸素、またはイオウ原子を含む基との反応性を有する化合物成分、ならびに、必要に応じて、有機溶剤を、混合・攪拌して、ワニス状の樹脂組成物とし、その中に、前記金属超微粒子を均一に分散してなるペーストとすることを特徴とする導電性金属ペーストの製造方法である。例えば、前記窒素、酸素、またはイオウ原子を含む基を有する化合物に対して、加熱した際、その窒素、酸素、またはイオウ原子を含む基との反応性を有する化合物成分が、有機の酸無水物またはその誘導体あるいは有機酸であることを特徴とする導電性金属ペーストの製造方法とすることができます。

なお、本発明において利用するアミン化合物には、アルキルアミンの他に、ポリオキシアルキレンアミンなども利用できるが、このポリオキシアルキレンアミンは、オキシアルキレン単位を複数含むポリエーテル骨格と、その末端に1以上のアミノ基を有する化合物を意味する。

#### 発明を実施するための最良の形態

以下に、本発明の導電性金属ペーストとその製造方法をより詳細に説明する。

本発明の導電性金属ペーストは、その主な用途は、スクリーン印刷、ディスプレン印刷などを用いて、デジタル高密度配線に対応した低インピーダンスでかつ微細な回路形成、層間接合の形成に利用される高密度の印刷用である。加えて、

その微細な印刷性能を利用して、微細な穴を貫通する導電性皮膜、埋め込み層の形成へも利用できる。また、形成される熱硬化皮膜は、その膜厚の均一性に優れ、その利点を利用して、例えば、各種センサーを構成する導電性薄膜形成に用いることも可能である。

前記の用途に合わせて、本発明の高密度な回路印刷用の低温焼結型導電性金属ペーストでは、導電性媒体として、金属フィラーならびに金属超微粒子を併用している。かかる導電性金属ペーストが含有する金属フィラーならびに金属超微粒子は、目標とする印刷回路パターンの線幅、ならびに、加熱硬化後の膜厚に応じて、金属フィラーの平均粒子径を  $0.5 \sim 20 \mu\text{m}$  の範囲に選択した上で、この金属フィラー間の間隙を密に充填した形態となる金属超微粒子の平均粒子径を  $1 \sim 100 \text{ nm}$  の範囲に選択する。好ましくは、金属超微粒子の平均粒子径を  $2 \sim 10 \text{ nm}$  の範囲に選択する。

また、本発明の超ファイン回路印刷用の低温焼結型導電性金属ペーストは、特に、デジタル高密度配線に対応した低インピーダンスでかつ極めて微細な回路形成、層間接合の形成に利用される超ファイン印刷用であるため、主な導電性媒体として含有する金属超微粒子は、目標とする超ファイン印刷の線幅、ならびに、加熱処理（熱硬化など）後の膜厚に応じて、その平均粒子径は  $1 \sim 100 \text{ nm}$  の範囲に選択する。好ましくは、平均粒子径を  $2 \sim 10 \text{ nm}$  の範囲に選択する。含有される金属超微粒子自体の平均粒子径を前記の範囲に選択することで、スクリーン印刷、ディスペンス印刷、ドット状の印刷により、極めて微細な線幅のパターンへの塗布を可能としている。また、ドット状の印刷には、所謂、インクジェット印刷法などの既知の方法をも利用できる。

このように、極めて微細な金属超微粒子を用いる際には、乾燥粉体の形態では、粒子同士が接触すると、各々の金属超微粒子が付着することにより凝集をおこし、そのような凝集体は、本発明が目的とする高密度印刷用には適さないものとなる。この粒子同士の凝集を防ぐために、金属超微粒子の表面に低分子による被覆層を設け、液体中に分散された状態となっているものを利用する。

加えて、本発明の導電性金属ペーストにおいて、含有される樹脂成分を加熱処

理、例えば、加熱硬化する際、導電性媒体として含有する金属超微粒子同士、その接触界面における融着を起こすように、金属超微粒子の表面には、酸化膜が実質的に存在しない状態となっているものを利用する。具体的には、原料とする金属超微粒子は、その表面は、かかる金属超微粒子に含まれる金属元素と配位的な結合が可能な基として、窒素、酸素、またはイオウ原子を含む基を有する化合物1種以上により被覆された状態とする。すなわち、かかる金属超微粒子に含まれる金属元素と配位的な結合が可能な基として、窒素、酸素、またはイオウ原子を含む基を有する化合物1種以上により、金属超微粒子の金属表面を密に被覆した状態とする、例えば、末端アミノ基を1以上有するアミン化合物一種以上により被覆された状態において、一種以上の有機溶剤中に分散されてなる金属超微粒子の分散液を用いる。その被覆層の効果で、加熱処理を施すまでは、金属超微粒子が互いにその金属表面が直接接触しない状態となり、導電性ペースト中に含有される金属超微粒子の凝集が抑制され、保管時の耐凝集性は高く維持される。また、仮に塗布を行う際など、水分や大気中の酸素分子と接しても、金属超微粒子の表面は、既に被覆層で覆われており、水分子や酸素分子との直接的な接触に至らないので、水分や大気中の酸素分子による金属超微粒子表面の自然酸化膜の形成も抑制される。

この金属超微粒子表面の緻密な被覆に利用される化合物は、金属元素と配位的な結合を形成する際、窒素、酸素、またはイオウ原子上の孤立電子対を有する基を利用するもので、例えば、窒素原子を含む基として、アミノ基が挙げられる。また、イオウ原子を含む基としては、スルファニル基（-SH）、スルフィド型のスルファンジイル基（-S-）が挙げられる。また、酸素原子を含む基としては、ヒドロキシ基、エーテル型のオキシ基（-O-）が挙げられる。

利用可能なアミノ基を有する化合物の代表として、アルキルアミンを挙げることができる。なお、かかるアルキルアミンは、金属元素と配位的な結合を形成した状態で、通常の保管環境、具体的には、40°Cに達しない範囲では、脱離しないものが好適であり、沸点が60°C以上の範囲、好ましくは100°C以上となるものが好ましい。ただし、導電性ペーストの加熱処理（加熱硬化など）を行う際

には、速やかに、金属超微粒子表面から離脱することが可能であることが必要であり、少なくとも、沸点が300°Cを超えない範囲、通常、250°C以下の範囲となるものが好ましい。例えば、アルキルアミンとして、そのアルキル基は、C4～C20が用いられ、さらに好ましくはC8～C18の範囲に選択され、アルキル鎖の末端にアミノ基を有するものが用いられる。例えば、前記C8～C18の範囲のアルキルアミンは、熱的な安定性もあり、また、その蒸気圧もさほど高くなく、室温等で保管する際、含有率を所望の範囲に維持・制御することが容易であるなど、ハンドリング性の面から好適に用いられる。一般に、かかる配位的な結合を形成する上では、第一級アミン型のものがより高い結合能を示し好ましいが、第二級アミン型、ならびに、第三級アミン型の化合物も利用可能である。また、1,2-ジアミン型、1,3-ジアミン型など、近接する二以上のアミノ基が結合に関与する化合物も利用可能である。また、ポリオキシアルキレンアミンを用いることもできる。その他、末端のアミノ基以外に、親水性の末端基、例えば、水酸基を有するヒドロキシアミン、例えば、エタノールアミンなどを利用することもできる。

また、利用可能なスルファニル基（-SH）を有する化合物の代表として、アルカンチオールを挙げることができる。なお、かかるアルカンチオールも、金属元素と配位的な結合を形成した状態で、通常の保管環境、具体的には、40°Cに達しない範囲では、脱離しないものが好適であり、沸点が60°C以上の範囲、好ましくは100°C以上となるものが好ましい。ただし、導電性ペーストの加熱硬化を行う際には、速やかに、金属超微粒子表面から離脱することが可能であることが必要であり、少なくとも、沸点が300°Cを超えない範囲、通常、250°C以下の範囲となるものが好ましい。例えば、アルカンチオールとして、そのアルキル基は、C4～C20が用いられ、さらに好ましくはC8～C18の範囲に選択され、アルキル鎖の末端にスルファニル基（-SH）を有するものが用いられる。例えば、前記C8～C18の範囲のアルカンチオールは、熱的な安定性もあり、また、その蒸気圧もさほど高くなく、室温等で保管する際、含有率を所望の範囲に維持・制御することが容易であるなど、ハンドリング性の面から好適に用

いられる。一般に、第一級チオール型のものがより高い結合能を示し好ましいが、第二級チオール型、ならびに、第三級チオール型の化合物も利用可能である。また、1, 2-ジチオール型などの、二以上のスルファニル基（-SH）が結合に関与するものも、利用可能である。

また、利用可能なヒドロキシ基を有する化合物の代表として、アルカンジオールを挙げることができる。一例として、エチレングリコール、ジエチレングリコール、ポリエチレングリコールなどのグリコール類などを挙げることができる。なお、かかるアルカンジオールも、金属元素と配位的な結合を形成した状態で、通常の保管環境、具体的には、40℃に達しない範囲では、脱離しないものが好適であり、沸点が60℃以上の範囲、通常、100℃以下の範囲となるものが好ましい。ただし、導電性ペーストの加熱処理（加熱硬化など）を行う際には、速やかに、金属超微粒子表面から離脱することが可能であることが必要であり、少なくとも、沸点が300℃を超えない範囲、通常、250℃以下の範囲となるものが好ましい。例えば、1, 2-ジオール型などの、二以上のヒドロキシ基が結合に関与するものなどが、より好適に利用可能である。

加えて、上述する金属超微粒子の表面を被覆している金属元素と配位的な結合が可能な基として、窒素、酸素、またはイオウ原子を含む基を有する化合物に対して、加熱した際、その窒素、酸素、またはイオウ原子を含む基との反応性を有する化合物成分、例えば、有機の酸無水物または酸無水物誘導体あるいは有機酸を、ワニス状の樹脂組成物中に含有させる。この窒素、酸素、またはイオウ原子を含む基との反応性を有する化合物は、加熱した際、上述する金属超微粒子の表面を被覆する、金属元素と配位的な結合が可能な基として、窒素、酸素、またはイオウ原子を含む基を有する化合物による被覆層を除去するために利用される。すなわち、加熱に伴い、室温付近では被覆層を形成している被覆化合物中の、窒素、酸素、またはイオウ原子を含む基と反応する結果、その反応後、前記窒素、酸素、またはイオウ原子を含む基は、金属超微粒子表面において、表面の金属原子と配位的な結合を形成することが困難となり、結果的に除去がなされる。この除去機能は、導電性ペーストの調製、保存がなされる、室温近傍では発揮されず、

その後、塗布した後、加熱処理を施す過程において、初めて発揮されるものとなる。具体的には、添加されている酸無水物または酸無水物誘導体は、加熱に伴い、前記窒素、酸素、またはイオウ原子を含む基を有する化合物、例えば、アミン化合物、チオール化合物、ジオール化合物などと反応し、アミド、チオエステル、エステルを形成するために利用される。金属超微粒子表面を被覆していたアミン化合物、チオール化合物、ジオール化合物などは、このアミド、チオエステル、エステルを形成すると、もはや金属原子と配位的な結合を形成することが困難となり、結果的に、金属超微粒子の表面被覆層の除去がなされる。

この作用により、導電性ペースト中で、極めて微細な金属超微粒子は元々均一に分散しており、塗布した際、例えば、塗布される基板面の微細な凹凸部、あるいは、併用されている金属フィラー間の隙間を満たすように、緻密な充填状態を探ることができる。加熱処理前では、緻密な充填状態を探る金属超微粒子の表面は、窒素、酸素、またはイオウ原子を含む基を有する化合物による被覆層が覆っているため、金属超微粒子の金属表面が直接接することが回避されているが、その状態で加熱処理が進み、被覆層の除去がなされると、その金属表面を直接接触させた状態となり、比較的に低温でも金属超微粒子は互いに焼結を起こす。最終的に、塗布膜中の金属超微粒子は、塗布される基板面の微細な凹凸部、あるいは、併用されている金属フィラー間の隙間を満たすように、緻密な充填状態を維持しつつ、緻密な焼結体となり、熱硬化した導電性ペースト全体では、その緻密な焼結体を介し、良好な導電性が達成される。

従って、上記被覆層の除去過程で、窒素、酸素、またはイオウ原子を含む基を有する化合物との反応に用いる、この酸無水物または酸無水物誘導体の含有量は、上記アミン化合物、チオール化合物、ジオール化合物などに含まれる末端アミノ基、スルファニル基（-SH）、ヒドロキシ基の総和に応じて、少なくとも、それと等量となる量を超えて添加すると好ましい。なお、酸無水物または酸無水物誘導体は、加熱した際、場合によっては、金属フィラー表面に存在する、塩基性を有する金属酸化物の皮膜とも反応して、カルボン酸の金属塩を生成する機能も有するため、その反応性をも考慮に入れ、若干過剰な量が適宜選択される。

前記の反応性を示す限り、利用される有機の酸無水物またはその誘導体あるいは有機酸は特に限定されるものではない。例えば、利用可能な有機酸としては、C 1～C 10 の直鎖飽和カルボン酸である、ギ酸、酢酸、プロピオン酸、ブタン酸、ヘキサン酸、オクチル酸をはじめ、ステアリン酸、イソステアリン酸、オレイン酸、リノール酸、ならびにアクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、ケイ皮酸、安息香酸、ソルビン酸などの、C 1～C 18 の直鎖または分岐の飽和カルボン酸ならびに各種不飽和カルボン酸、ならびに、オレイン酸、リノール酸などの重合物であるダイマー酸やトリマー酸、更には、シュウ酸、マロン酸、セバシン酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、アルキルコハク酸、アルケニルコハク酸などの二塩基酸など、種々のカルボン酸に加えて、カルボキシ基に代えて、リン酸基 ( $-O-P(0)(OH)_2$ ) あるいは、スルホ基 ( $-SO_3H$ ) を有する、リン酸エステル、スルホン酸などのその他の有機酸を挙げることができる。

また、好適に利用できる有機の酸無水物もしくは酸無水物の誘導体として、無水フタル酸、無水トリメリット酸、無水ピロメリット酸、無水ベンゾフェノンテトラカルボン酸、エチレングリコールビス(アンヒドロトリメリテート)、グリセロールトリス(アンヒドロトリメリテート)などの芳香族酸無水物、無水マレイン酸、無水コハク酸、テトラヒドロ無水フタル酸、メチルテトラヒドロ無水フタル酸、無水メチルナジック酸、アルキル無水コハク酸、アルケニル無水コハク酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、メチルヘキサヒドロ無水フタル酸、メチルシクロヘキセンテトラカルボン酸無水物などの環状脂肪族酸無水物、ポリアジピン酸無水物、ポリアゼライン酸無水物、ポリセバシン酸無水物などの脂肪族酸無水物を挙げができる。この中でも、メチルテトラヒドロ無水フタル酸、メチルヘキサヒドロ無水フタル酸、アルケニル無水コハク酸、およびこれらの誘導体は、本発明が目的とする比較的に低い加熱処理(焼結)温度においても、例えば、アミン化合物の末端アミノ基などに対して適度な反応性を有することから好適に用いられる。

この有機の酸無水物または酸無水物誘導体は、加熱硬化の際、金属超微粒子の金属表面を被覆する付着層として利用している化合物、例えば、アルキルアミン

やポリオキシアルキレンアミンなどの末端アミノ基を有するアミン化合物と反応し、アミドを形成するために利用される。従って、酸無水物または酸無水物誘導体の含有量は、含有されている窒素、酸素、またはイオウ原子を含む基を有する化合物、例えば、末端アミノ基を有するアミン化合物として利用されているアルキルアミンやポリオキシアルキレンアミンの種類と、その含有量に応じて適宜選択される。具体的には、例えば、メチルテトラヒドロ無水フタル酸、メチルヘキサヒドロ無水フタル酸、アルケニル無水コハク酸、およびこれらの誘導体のような二塩基酸由来の酸無水物または酸無水物誘導体を用いる際、その含有量（モル数）は、前記末端アミノ基を有するアミン化合物、例えば、アルキルアミンならびにポリオキシアルキレンアミンに由来するアミン基の総和（モル数）の1/2よりも過剰な量を選択することが望ましい。ただし、二塩基酸由来の酸無水物または酸無水物誘導体の含有量は、前記末端アミノ基を有するアミン化合物、例えば、アルキルアミンならびにポリオキシアルキレンアミンに由来するアミン基の総和（モル数）の1倍を超えない範囲に留めることが好ましい。なお、有機の酸無水物またはその誘導体ではなく、有機酸を用いる際には、カルボキシ基や、リン酸基（-O-P(0)(OH)<sub>2</sub>）あるいは、スルホ基（-SO<sub>3</sub>H）の二つが、二塩基酸由来の酸無水物1分子に相当するとして、その添加量を前記の範囲に選択するとよい。

本発明の第一の形態である、高密度な回路印刷用の低温焼結型導電性金属ペーストでは、金属フィラーならびに、微細な金属微粒子のうち、平均粒子径1nm～100nmの金属超微粒子が導電性媒体として利用される。すなわち、より大きな平均粒子径を有する金属フィラーが積層されて、全体の膜厚を主に規定するものの、この積層されている金属フィラーの間隙には、微細な金属微粒子が密に充填され、全体として、良好な導電性媒体として機能を発揮する。なお、通常の導電性金属ペースト用途においては、金属微粒子の平均粒子径が極端に小さなものを必要とすることはなく、平均粒子径は2～10nmの範囲に選択することが望ましい。

本発明の高密度な回路印刷用の低温焼結型導電性金属ペーストを用いて形成さ

れる熱処理済み硬化体（熱硬化体）において、その全体の導電性（抵抗）を主に支配するものは、金属フィラー間の間隙を埋めて、その間の良好な電気的接触を達成させる、各金属微粒子同士が相互に接触する面における抵抗であり、個々の金属微粒子自体の導電性は、副次的な要素である。そのため、金属超微粒子自体を構成する金属は特に限定されるものではないが、前記の好適な平均粒子径 10 nm 以下を達成する上では、貴金属、銅、タンクステン、ニッケル、タンタル、ピスマス、鉛、インジウム、錫、亜鉛、チタンのうち少なくとも 1 種類以上の金属、例えば、銀、金、銅、白金、パラジウム、ロジウム、オスミウム、ルテニウム、イリジウム、タンクステン、ニッケル、タンタル、ピスマス、鉛、インジウム、錫、亜鉛、チタンのうちから選択することが好ましい。回路パターン用など高い導電性が要求されるため、より好ましくは、貴金属（銀、金、白金、パラジウム、ロジウム、オスミウム、ルテニウム、イリジウム）もしくは銅の超微粒子が利用される。なかでも、銀、金、銅は、その導電性が良好でもあり、より好適に用いられる。加えて、ペーストを焼成・熱硬化する時、各金属超微粒子を相互に接触させる手段として、例えば、熱硬化樹脂組成物の硬化に伴う体積収縮を利用するが、前記銀、金、銅は、高い伸延性を有するため、その接触面積の拡大が容易になされ、その点でもより好適なものである。なお、本発明の導電性金属ペーストは、粒子径のより大きな金属フィラーの間隙を満たすため、好ましくは平均粒子径 10 nm 以下の金属超微粒子を利用するものの、仮に、平均粒子径 10 0 nm 程度の金属超微粒子を利用した際にも、金属フィラーの間隙に金属超微粒子が均一に存在する状態を達成でき、基板上に塗布、焼成した際、密着力が良く、表面形状がなめらかで、また、低抵抗かつ微細な回路を形成できる。従って、線幅に対して、比較的に膜厚を厚くした際にも、均一な膜厚で、表面の凹凸をも回避できた、高密度な回路印刷用の低温焼結型導電性金属ペーストとなる。

なお、金属フィラーは、従来の導電性金属ペーストにおいても、導電性媒体として利用されていた、平均粒子径が 0.5 ~ 20  $\mu\text{m}$  の範囲に選択される金属粒子が利用できる。例えば、好適な金属フィラーの材料としては、金、銀、パラジウム、銅、ニッケル、スズ、鉛、さらには、ピスマス、インジウム、アルミニウ

ムを挙げることができる。すなわち、個々の金属粒子自体の導電性も優れ、同時に、高い伸延性有する、前記の銀、金、銅などの金属粒子を利用することができる。その際、金属フィラーと金属超微粒子とを、同一の材料を選択することができる。金属超微粒子に混じて用いられる金属フィラーは、金属超微粒子10質量部当たり、少なくとも、金属フィラーの量を0.1～1000質量部の範囲、好ましくは、10～1000質量部、より好ましくは、20～500質量部の範囲に選択することが好ましい。また、金属フィラーの平均粒子径は、金属超微粒子の平均粒子径の少なくとも10倍以上、好ましくは、50倍を超える範囲に、両者を選択することがより望ましい。

また、本発明の導電性金属ペーストにおいて、含有される金属超微粒子は、その表面は、かかる金属超微粒子に含まれる金属元素と配位的な結合が可能な基として、窒素、酸素、またはイオウ原子を含み、これら原子の有する孤立電子対による配位的な結合が可能な基を有する化合物1種以上により被覆された状態とするが、例えば、末端アミノ基を1以上有するアミン化合物一種以上により被覆された状態とすることが好ましい。例えば、導電性金属ペーストに調製した際、前記金属超微粒子100質量部に対して、前記アミン化合物一種以上を総和として、0.1～60質量部を含有している状態とする。好ましくは、前記金属超微粒子100質量部に対して、前記アミン化合物一種以上を総和として、0.5～30質量部、より好ましくは、1～10質量部を含有している状態とする。

本発明の導電性金属ペーストに含有される、前記アミン化合物の第一の機能は、金属超微粒子の表面に付着層を形成し、室温において、ペーストを調製する工程における、攪拌、混合によるワニス状の樹脂組成物を混練する工程において、金属超微粒子がその清廉な表面を直接接触させ、相互に付着して塊を形成することを防止することである。従って、金属超微粒子の表面に付着層を形成する限り、特にその種類に限定はないものの、室温において、容易に蒸散することのないものが望ましい。従って、先に述べたように、末端にアミノ基を有するアミン化合物、例えば、アルキルアミンなどを用いることが好ましい。より具体的には、アルキルアミンとして、そのアルキル基は、C4～C20が

用いられ、さらに好ましくはC8～C18の範囲に選択され、アルキル鎖の末端にアミノ基を有するものが用いられる。例えば、前記C8～C18の範囲のアルキルアミンは、熱的な安定性もあり、また、その蒸気圧もさほど高くなく、室温等で保管する際、含有率を所望の範囲に維持・制御することが容易であるなど、ハンドリング性の面から好適に用いられる。金属超微粒子の表面に付着層を形成するという第一の機能を達成すべく、末端にアミノ基を有するアミン化合物、例えば、アルキルアミンなどの含有量は、金属超微粒子の全表面に応じて、また、金属の種類、アミン化合物、例えば、アルキルアミンなどの種類をも考慮して、適宜選択すべきものである。一般に、C8～C18のアルキルアミンを用い、金属自体の比重が前記銀、金、銅程度であり、金属超微粒子の平均粒子径が10nmより極端に小さくない場合には、コロイドを含有した分散物中におけるアルキルアミンの使用量は金属の種類や粒子径にもよるが金属超微粒子100質量部に対し、アルキルアミンの含有量を0.1～60質量部、好ましくは、0.5～30質量部、より好ましくは1～10質量部の範囲に選択することが好ましい。アルキルアミン以外のアミン化合物をも用いる際にも、金属超微粒子100質量部に対し、アミン化合物の総含有量を0.1～60質量部、好ましくは、0.5～30質量部、より好ましくは1～10質量部の範囲に選択することが好ましい。

本発明の導電性金属ペーストに含有される有機溶剤は、ワニス状の樹脂組成物を混練により調製する際、その溶媒としての機能を有する。また、用いる金属超微粒子を、表面にアミン化合物、例えば、アルキルアミンなどの付着層を伴う形態として、さらに、後で述べる予め付着層を形成しているアルキルアミンなどのアミン化合物に、さらに別種のアミン化合物をも加えて、金属超微粒子の表面の付着層に付加する際にも、その操作を施す場合にも、その溶媒としても利用される。従って、この二種の用途に用いられる有機溶剤は、同じ有機溶剤を用いることもでき、あるいは、異なる種類のものを用いることもできる。なお、前記の二種の用途に利用できる限り、その種類は限定されるものではないが、金属超微粒子の表面に付着層を形成している化合物、例えば、アルキル

アミンなどのアミン化合物、あるいは後に付加する別種のアミン化合物の溶解性が高すぎ、金属超微粒子表面の付着層が消失するような高い極性を有する溶剤ではなく、非極性溶剤あるいは低極性溶剤を選択することが好ましい。加えて、本発明の導電性金属ペーストを実際に利用する際、加熱処理、例えば、加熱硬化を行う温度においても、熱分解などを起こすことがない程度には熱的な安定性を有することが好ましい。また、微細なラインを形成する際、その塗布の工程において、導電性金属ペーストを所望の液粘度範囲に維持することが必要であり、そのハンドリング性の面を考慮すると、室温付近では容易に蒸散することのない、比較的に高沸点な非極性溶剤あるいは低極性溶剤、例えば、テルピネオール、ミネラルスピリット、キシレン、トルエン、テトラデカン、ドデカンなどが好適に用いられる。

例えば、アルキルアミンをその表面の付着層として伴う金属超微粒子を、比較的に高沸点な非極性溶剤あるいは低極性溶剤に分散した分散液は、極めて安定であり、取り扱う際、作業性も良好であるが、全体としての極性が低いものである。そのため、この状態で、熱硬化性樹脂の樹脂成分、有機の酸無水物またはその誘導体あるいは有機酸と混合し、ワニス状の樹脂組成物中に、金属超微粒子の分散を図る場合、樹脂成分自体が、金属超微粒子表面の付着層として存在するアルキルアミンに対する親和性が良好でない場合には、放置するとアルキルアミンで被覆されている金属超微粒子がしだいに分離し、凝集してしまい易い。また、この金属超微粒子が分離、凝集した混合物を、印刷塗布して、加熱硬化しても、その表面は滑らかとはならず、高密度な印刷には適さないものである。

本発明の導電性金属ペーストでは、例えば、樹脂成分自体と、金属超微粒子表面に付着層として存在するアルキルアミンとの親和性が十分に高くない際には、その親和性を補う目的で、樹脂成分と混合する前に、アルキルアミンのアルキル基と比較すると、より極性なオキシ基を内部に有するポリオキシアルキレンアミンを金属超微粒子表面に更に作用させておくこともできる。すなわち、有機バインダーとして利用する、熱硬化性樹脂等の樹脂成分に対して、金属超微粒子表面

を被覆する化合物は、良好な親和性を示すものと交換することで、分散安定性の改善を図ることも好ましい。その結果、放置する間に、樹脂組成物中に分散させた金属超微粒子がしだいに分離し、凝集してしまうこともなく、一層安定性に優れる均一な分散系を達成できる。また、末端の置換しているアミノ基の総数が、一個のモノアミン、二個のジアミン、三個のトリアミンが用いられるが、好ましくは、ジアミンまたはトリアミン、特にはトリアミンをも用いると、ペーストを加熱硬化した後の平滑さはより良好となり、好ましい。

例えば、アルキルアミンに加えて、熱硬化性樹脂などの樹脂成分と親和性に富むアミン化合物を、金属超微粒子表面に更に作用させ、付着層に付加することによって、前記のような熱硬化性樹脂や熱可塑性樹脂を含有するワニス状の樹脂組成物との親和性を向上させる作用を示す。ただし、アミン化合物の全体に占める、アルキルアミンの比率は、アミン化合物の総アミノ基中、少なくとも、アルキルアミンに由来するアミノ基は、少なくとも、0.1モル%以上の範囲に選択することが好ましい。

本発明の導電性金属ペーストでは、ワニス状の樹脂組成物には、有機バインダーとして機能する樹脂成分が必須成分として含有される。かかる樹脂成分は、本発明の導電性金属ペーストを加熱・硬化した際、含まれる金属フィラー相互の固定、金属フィラー間の間隙を満たす金属超微粒子相互の接触と、基板に対する接着性を付与する機能を有する。従って、一般の導電性金属ペーストに利用される有機バインダー、熱硬化性樹脂、あるいは、熱可塑性樹脂または熱分解性樹脂を利用することができる。例えば、以下に例示する樹脂成分から、目標とする加熱・硬化温度に応じて、かかる温度での加熱処理により、十分な硬化がなされる樹脂成分を1種類以上選択して利用するとよい。先ず、熱硬化性樹脂としては、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、ビニルエステル樹脂、ジアリルフタレート樹脂、オリゴエステルアクリレート樹脂、キシレン樹脂、ビスマレイミドトリアジン樹脂、フラン樹脂、ユリア樹脂、ポリウレタン樹脂、メラミン樹脂、シリコン樹脂、アクリル樹脂（オリゴマーを含有し、熱硬化性を示すもの）、オキセタン樹脂、オキサジン樹脂などを挙げることができる。なかでも、

フェノール樹脂、エポキシ樹脂、オキサジン樹脂は、超微細な回路形成をする際にも、密着性が良好であり、勿論、硬化物物性も導電性ペーストに適するので、樹脂成分としてより好ましいものである。また、熱可塑性樹脂としては、ポリアミド樹脂、ポリイミド樹脂、アクリル樹脂、ケトン樹脂、ポリスチレン樹脂などを挙げることができる。熱可塑性樹脂は、適当な溶剤に溶解した状態としてワニス状樹脂組成物中に含有させる。熱分解性樹脂としては、セルロースエステル、セルロースエーテル等のセルロース樹脂類、あるいは、ポリアクリルニトリルなどを挙げることができる。また、熱分解性樹脂も、適当な溶剤に溶解した状態としてワニス状樹脂組成物中に含有させる。導電性ペーストを回路パターン等に印刷・塗布後、加熱することで前記の溶剤を揮発除去し、次いで、冷却固化して、熱可塑性樹脂がバインダーとなった硬化物となる。熱可塑性樹脂のうちでも、ポリアミド樹脂、ポリイミド樹脂、アクリル樹脂が、超微細な回路形成をする際にも、良好な密着性を示し、さらに、固化後の物性も導電性ペーストに適しており、好適に利用できる。なお、ワニス状の樹脂組成物には、有機バインダーとして機能する樹脂成分の他、下地のプリント基板などの表面への密着性を向上させる目的で、シランカップリング剤、チタンカップリング剤、グラスレジン、ガラスフリットなどの成分を対象に応じて、適量添加することもできる。また、一般に導電性ペーストに利用されるレベリング剤を必要に応じて添加することもできる。その他、得られる導電性ペーストにおいて、その塗布作業性に利する粘度とする目的で、予め希釈用溶剤を添加したワニス状の樹脂組成物とすることもできる。

ワニス状の樹脂組成物中に含まれる、これら樹脂成分の含有量は、金属フィラーならびに金属超微粒子の全体体積と、それらの粒子間に存在する空隙の比率に応じて、適宜選択すべきものであるが、通常、併用される金属フィラーならびに金属超微粒子の総和、100質量部当たり、5～100質量部、好ましくは、5～30質量部の範囲に選択するとよい。ワニス状の樹脂組成物には、この有機バインダーとして機能する樹脂成分に加えて、先に述べた窒素、酸素、またはイオウ原子を含む基を有する化合物に対して、加熱した際、その窒素、酸素、またはイオウ原子を含む基との反応性を有する化合物成分、例えば、酸無水物または酸

無水物誘導体が含まれる。この窒素、酸素、またはイオウ原子を含む基との反応性を有する化合物成分、例えば、酸無水物または酸無水物誘導体は、主に、上述するように、金属超微粒子の表面を被覆する窒素、酸素、またはイオウ原子を含む基を有する化合物、例えば、アミン化合物による付着層を除去するために利用されるが、用いられる樹脂成分がエポキシ樹脂などでは、その硬化剤となる場合もある。その際には、この酸無水物または酸無水物誘導体は、熱硬化の際、アミン化合物、例えば、アルキルアミンなどと反応し、アミドを形成するために利用される以外に、エポキシ樹脂などに対する硬化剤としても消費されるため、上記のアミン化合物に含まれる末端アミノ基の総和に従って定まる添加量を超えて添加するとよい。なお、アミン化合物の末端アミノ基も、エポキシ樹脂などと反応するため、この酸無水物または酸無水物誘導体の含有量は、用いるアルキルアミンなどのアミン化合物の種類と、その含有量に応じて、さらには、利用される樹脂成分の種類、その反応性をも考慮に入れ、適宜選択される。

加えて、本発明の導電性金属ペーストでは、ワニス状の樹脂組成物中に金属超微粒子が十分均一に分散しているペースト状の分散体により、粒子径の大きな金属フィラーが密に取り囲まれた混合物として使用することが好適であり、一旦、前記のペースト状の分散体を調製した後、金属フィラーを加えて、最終的に目的とする組成の導電性金属ペーストとすることが好ましい。

なお、酸無水物または酸無水物誘導体が、エポキシ樹脂などに対する硬化剤としても消費される際には、二塩基酸由来の酸無水物または酸無水物誘導体の含有量（モル数）が、含まれているアミン基の総和（モル数）の1/2よりも大幅に少ない場合には、前記アルキルアミンなどのアミン化合物の一部は未反応のまま残留する結果、熱硬化物の電気特性に影響がでることがある。すなわち、加熱した際、金属超微粒子の表面を被覆するアミン化合物による付着層の除去が不十分となると、金属超微粒子相互の融着が十分に進行せず、金属フィラーの間隙を満たす金属超微粒子領域の高い導通特性が達成に支障が生じことがある。そのため、例えば、有機の酸無水物またはその誘導体の含有量（モル数）が含まれているアミン基総和（モル数）の1/2よりも有意に少ない組成、例えば、1/4を

下回る組成をとる導電性金属ペーストでは、場合によっては、250°C以下の低温で硬化した熱硬化物の電気抵抗は、十分に低いものとならず、その体積固有抵抗率は  $10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$  以上に留まることもある。

加熱処理に際して、含有されている有機の酸無水物またはその誘導体は、例えば、アルキルアミンなどのアミン化合物との反応により、アミドを生成し、その分子内の酸無水物構造の開環が起こる。開環された後、さらに、生成したカルボキシ基も、金属超微粒子の表面を取り巻くアルキルアミンなどと反応し、アミドを形成する。同じく、種々の有機酸とも反応して、アミドを形成する。その結果、金属超微粒子の表面に付着するアルキルアミン等のアミン化合物は離脱され、金属超微粒子相互の凝集を抑制していた付着層が消失し、徐々に金属超微粒子の融着、融合による凝集が進行し、最終的にランダムチェーンが形成される。その際、金属フィラーの間隙を満たしている、金属超微粒子は、清浄な表面が互いに接触しており、引き続く樹脂組成物全体の体積収縮により、それらランダムチェーンが相互に緻密な接触を達成する。この作用によって、加熱処理温度を、300°C以下、好ましくは、250°C以下、通常、180~230°Cの範囲に選択する際、得られる熱処理済み硬化体（熱硬化体）では、極めて低抵抗、例えば、体積固有抵抗率は  $10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$  以下となる。加えて、金属フィラー間の間隙のみならず、表面では、金属フィラーの上部を平坦に埋め込むように、金属超微粒子が凹凸の無い表面状態を形成しており、その後、熱処理に伴い、金属フィラー積層の上表面を覆う金属超微粒子層僅かに体積収縮は生じるもの、金属フィラー積層の本来の凹凸をその上表面を覆う金属超微粒子の層が埋め込み平坦化した、表面の滑らかな回路パターンが得られる。

上記の構成を有する本発明の導電性金属ペーストは、一旦均一に金属超微粒子を分散したペーストとした後、金属フィラーを加えて、さらに、混練により、均一な混合物とする。必要に応じて、ペーストの塗工方法それぞれに適する粘度に調整するため、適宜、導電性金属ペーストに利用されるチキソ剤の添加、さらには、余剰の有機溶媒を減圧下蒸散により除去する、あるいは、有機溶剤の追加（添加）を行うこともできる。特に、希釈のため加える有機溶剤は、既に種々のアミ

ン化合物を加えて、金属超微粒子の表面に作用させる操作を終えた後であれば、上記の非極性溶剤や低極性溶剤以外に、導電性金属ペーストに含まれるワニス状の樹脂組成物の希釈に一般に利用できる極性溶剤を使用しても、含有されている金属超微粒子の分散状態は良好に保つことができる。

本発明の第二の形態である、超ファイン回路印刷用の低温焼結型導電性金属ペーストでは、微細な金属微粒子のうち、平均粒子径 1 nm～1 0 0 nm の金属超微粒子が導電性媒体として利用される。なお、通常の導電性金属ペースト用途においては、平均粒子径が極端に小さなものを必要とすることはなく、平均粒子径は 2～1 0 nm の範囲に選択することが望ましい。本発明の導電性金属ペーストを用いて形成される加熱処理済み硬化体（熱硬化体）において、その全体の導電性（抵抗）を主に支配するものは、各金属微粒子が相互に接触する面における抵抗であり、個々の金属微粒子自体の導電性は、副次的な要素である。そのため、金属超微粒子自体を構成する金属は特に限定されるものではないが、前記の平均粒子径 1 0 nm 以下を達成する上では、貴金属、銅、タンクステン、ニッケル、タンタル、ビスマス、鉛、インジウム、錫、亜鉛、チタンのうち少なくとも 1 種類以上の金属、例えば、銀、金、銅、白金、パラジウム、ロジウム、オスミウム、ルテニウム、イリジウム、タンクステン、ニッケル、タンタル、ビスマス、鉛、インジウム、錫、亜鉛、チタンのうちから選択することが好ましい。回路パターン用など高い導電性が要求されるため、より好ましくは、貴金属（銀、金、白金、パラジウム、ロジウム、オスミウム、ルテニウム、イリジウム）もしくは銅の超微粒子が利用される。なかでも、銀、金、銅は、その導電性が良好でもあり、より好適に用いられる。加えて、ペーストを焼成・熱硬化する時、各金属超微粒子を相互に接触させる手段として、例えば、熱硬化樹脂組成物の硬化に伴う体積収縮を利用するが、前記銀、金、銅は、高い伸延性を有するため、その接触面積の拡大が容易になされ、その点でもより好適なものである。なお、本発明の導電性金属ペーストは、好ましくは平均粒子径 1 0 nm 以下の金属超微粒子を利用するものの、仮に、平均粒子径 2 0 nm 程度の金属超微粒子を利用した際にも、同様

の構成とすると、基板上に塗布、焼成した際、密着力が良く、表面形状がなめらかで、また、低抵抗かつ超微細な回路を形成できる、超ファイン回路印刷用の低温硬化型導電性金属ペーストとなる。

一般に平均粒子径数  $\text{nm} \sim \text{数 } 10 \text{ nm}$  程度の金属超微粒子はその融点よりも格段に低い温度で（例えば、銀であれば、清浄な表面を有する超微粒子では  $200^\circ\text{C}$  以下においても）焼結することが知られている。この低温焼結は、金属の超微粒子においては、十分にその粒子径を小さくすると、粒子表面に存在するエネルギー状態の高い原子の全体に占める割合が大きくなり、金属原子の表面拡散が無視しえないほど大きくなる結果、この表面拡散に起因して、粒子相互の界面の延伸がなされ焼結が行われるためである。一方、この性質は、室温近傍においても、金属超微粒子の表面相互が直接接触すると、凝集体を形成するという現象を生じさせる。本発明における厚さの均一性向上効果は、極めて微細な金属微粒子が密な充填状態を形成する結果達成されるが、前記の凝集体形成は、この厚さの均一性向上効果を損なう要因となる。さらに、密な充填状態を形成することで、全体として、所望の導電性を達成している効果を、予め部分的に凝集体を形成した構造が混入すると、密な充填状態を高い再現性で達成できなくなる一因となる。

本発明の第二の形態である、超ファイン回路印刷用の低温焼結型導電性金属ペーストは、上記した本発明の第一の形態である、高密度な回路印刷用の低温焼結型導電性金属ペーストと同じく、室温付近では、前記する金属超微粒子の凝集体形成を抑制し、一方、加熱処理（熱硬化処理など）を施す際には、金属超微粒子の低温焼結を可能とする手段として、金属超微粒子表面を、かかる金属超微粒子に含まれる金属元素と配位的な結合が可能な基として、窒素、酸素、またはイオウ原子を含み、これら原子の有する孤立電子対による配位的な結合が可能な基を有する化合物 1 種以上により被覆しておき、一方、ワニス状の樹脂組成物中に、前記窒素、酸素、またはイオウ原子を含む基を有する化合物に対して、加熱した際、その窒素、酸素、またはイオウ原子を含む基との反応性を有する化合物成分を添加する構成を採用している。

この金属超微粒子表面の被覆に利用される、金属元素と配位的な結合が可能な

基として、窒素、酸素、またはイオウ原子を含み、これら原子の有する孤立電子対による配位的な結合が可能な基を有する化合物は、本発明の第一の形態において、説明したものと本質的に同じである。加えて、その窒素、酸素、またはイオウ原子を含む基を有する化合物に対して、加熱した際、その窒素、酸素、またはイオウ原子を含む基との反応性を有する化合物成分も、本発明の第一の形態において、説明したものと本質的に同じである。

また、かかる窒素、酸素、またはイオウ原子を含む基を有する化合物の含有量とその窒素、酸素、またはイオウ原子を含む基との反応性を有する化合物成分の含有量とは、用いる金属超微粒子に応じて選択されるものであり、その比率も、本発明の第一の形態において、説明したものと本質的に同じである。

本発明の導電性金属ペーストにおいて、含有される金属超微粒子は、その表面は、かかる金属超微粒子に含まれる金属元素と配位的な結合が可能な基として、窒素、酸素、またはイオウ原子を含み、これら原子の有する孤立電子対による配位的な結合が可能な基を有する化合物1種以上により被覆された状態とするが、例えば、末端アミノ基を1以上有するアミン化合物一種以上により被覆された状態とすることが好ましい。例えば、導電性金属ペーストに調製した際、前記金属超微粒子100質量部に対して、前記アミン化合物一種以上を総和として、0.1～60質量部を含有している状態とする。好ましくは、前記金属超微粒子100質量部に対して、前記アミン化合物一種以上を総和として、0.5～30質量部、より好ましくは、1～10質量部を含有している状態とする。

本発明の導電性金属ペーストに含有される、前記アミン化合物の第一の機能は、金属超微粒子の表面に付着層を形成し、室温において、ペーストを調製する工程における、攪拌、混合によるワニス状の樹脂組成物を混練する工程において、金属超微粒子がその清廉な表面を直接接触させ、相互に付着して塊を形成することを防止することである。従って、金属超微粒子の表面に付着層を形成する限り、特にその種類に限定はないものの、室温において、容易に蒸散することのないものが望ましい。従って、先に述べたように、末端にアミノ基を有するアミン化合物、例えば、アルキルアミンなどを用いることが好ましい。

より具体的には、アルキルアミンとして、そのアルキル基は、C 4～C 20が用いられ、さらに好ましくはC 8～C 18の範囲に選択され、アルキル鎖の末端にアミノ基を有するものが用いられる。例えば、前記C 8～C 18の範囲のアルキルアミンは、熱的な安定性もあり、また、その蒸気圧もさほど高くなく、室温等で保管する際、含有率を所望の範囲に維持・制御することが容易であるなど、ハンドリング性の面から好適に用いられる。金属超微粒子の表面に付着層を形成するという第一の機能を達成すべく、末端にアミノ基を有するアミン化合物、例えば、アルキルアミンなどの含有量は、金属超微粒子の全表面に応じて、また、金属の種類、アミン化合物、例えば、アルキルアミンなどの種類をも考慮して、適宜選択すべきものである。一般に、C 8～C 18のアルキルアミンを用い、金属自体の比重が前記銀、金、銅程度であり、金属超微粒子の平均粒子径が10 nmより極端に小さくない場合では、コロイドを含有した分散物中におけるアルキルアミンの使用量は金属の種類や粒子径にもよるが金属超微粒子100質量部に対し、アルキルアミンの含有量を0.1～60質量部、好ましくは、0.5～30質量部、より好ましくは1～10質量部の範囲に選択することが好ましい。アルキルアミン以外のアミン化合物をも用いる際にも、金属超微粒子100質量部に対し、アミン化合物の総含有量を0.1～60質量部、好ましくは、0.5～30質量部、より好ましくは1～10質量部の範囲に選択することが好ましい。

本発明の導電性金属ペーストに含有される有機溶剤は、ワニス状の樹脂組成物を混練により調製する際、その溶媒としての機能を有する。また、用いる金属超微粒子を、表面にアミン化合物、例えば、アルキルアミンなどの付着層を伴う形態として、さらに、後で述べる予め付着層を形成しているアルキルアミンなどのアミン化合物に、さらに別種のアミン化合物をも加えて、金属超微粒子の表面の付着層に付加する際にも、その操作を施す場合にも、その溶媒としても利用される。従って、この二種の用途に用いられる有機溶剤は、同じ有機溶剤を用いることもでき、また、異なる種類のものを用いることもできる。前記の二種の用途に利用できる限り、その種類は限定されるものではないが、金

属超微粒子の表面に付着層を形成している化合物、例えば、アルキルアミンなどアミン化合物、あるいは後に付加する別種のアミン化合物の溶解性が高すぎ、金属超微粒子表面の付着層が消失するような高い極性を有する溶剤ではなく、非極性溶剤あるいは低極性溶剤を選択することが好ましい。加えて、本発明の導電性金属ペーストを実際に利用する際、加熱処理（加熱硬化など）を行う温度においても、熱分解などを起こすことがない程度には熱的な安定性を有することが好ましい。また、微細なラインを形成する際、その塗布の工程において、導電性金属ペーストを所望の液粘度範囲に維持することが必要であり、そのハンドリング性の面を考慮すると、室温付近では容易に蒸散することのない、比較的に高沸点な非極性溶剤あるいは低極性溶剤、例えば、テルピネオール、ミネラルスピリット、キシレン、トルエン、テトラデカン、ドデカンなどが好適に用いられる。

例えば、アルキルアミンをその表面の付着層として伴う金属超微粒子を、比較的に高沸点な非極性溶剤あるいは低極性溶剤に分散した分散液は、極めて安定であり、取り扱う際、作業性も良好であるが、全体としての極性が低いものである。そのため、この状態で、熱硬化性樹脂の樹脂成分、有機の酸無水物またはその誘導体あるいは有機酸と混合し、ワニス状の樹脂組成物中に、金属超微粒子の分散を図る場合、樹脂成分自体が、金属超微粒子表面の付着層として存在するアルキルアミンに対する親和性が良好でない場合には、放置するとアルキルアミンで被覆されている金属超微粒子がしだいに分離し、凝集してしまい易い。また、この金属超微粒子が分離、凝集した混合物を、印刷塗布して、加熱硬化しても、その表面は滑らかとはならず、高密度な印刷には適さないものである。

本発明の導電性金属ペーストでは、例えば、樹脂成分自体と、金属超微粒子表面に付着層として存在するアルキルアミンとの親和性が十分に高くない際には、その親和性を補う目的で、樹脂成分と混合する前に、アルキルアミンのアルキル基と比較すると、より極性なオキシ基を内部に有するポリオキシアルキレンアミンを金属超微粒子表面に更に作用させておくこともできる。すなわち、樹脂成分

と混合する前に、アルキルアミンのアルキル基と比較すると、より極性なオキシ基を内部に有するポリオキシアルキレンアミンを金属超微粒子表面に更に作用させておくことで、熱硬化性樹脂や熱可塑性樹脂等の樹脂成分に対する親和性の改善を図るとより好ましい。その結果、放置する間に、樹脂組成物中に分散させた金属超微粒子がしだいに分離し、凝集してしまうこともなく、一層安定性に優れる均一な分散系を達成できる。従って、用いられるポリオキシアルキレンアミンは、アルキルアミンと同様に、アミノ基を末端に有しており、オキシアルキレン単位を複数有するポリエーテル骨格を含む化合物を用いることが望ましい。そのポリエーテル骨格は、プロピレンオキシド、あるいはエチレンオキシドに由来するオキシアルキレン単位、あるいは、前記二種のオキシアルキレン単位を混合して含む構成が好ましい。また、末端の置換するアミノ基の総数が、一個のモノアミン、二個のジアミン、三個のトリアミンが用いられるが、好ましくは、ジアミンまたはトリアミン、特にはトリアミンを用いると、ペーストを加熱硬化した後の平滑さはより良好となり、好ましい。

アルキルアミンに加えて、ポリオキシアルキレンアミンを、金属超微粒子表面に更に作用させ、付着層に付加することによって、前記のような熱硬化性樹脂や熱可塑性樹脂との親和性を向上させる作用を持つ。このポリオキシアルキレンアミンを構成するポリエーテル骨格は、例えば、オキシプロピレン単位、オキシエチレン単位に由来するエーテル酸素（オキシ基：－〇－）を有するので、アルキルアミンのアルキル基と比較して、重合部に極性を有する構造を有している熱硬化性樹脂や熱可塑性樹脂との親和性は格段に優るものとなる。一方、金属表面への付着特性は、末端のアミノ基を利用してなされ、原理的には、アルキルアミンと同じ機構である。なお、ポリオキシアルキレンアミンの含有量は、アルキルアミンと同様に、金属超微粒子の全表面に応じて、また、金属の種類、ポリオキシアルキレンアミンの種類をも考慮して、適宜選択すべきものである。一般に、前記アルキルアミンが既に付着されている金属超微粒子表面に、その後、ポリオキシアルキレンアミンを作用させ、付着させる手順をとるので、アルキルアミンの含有量に対して、ポリオキシアルキレンアミンの含有量を一定の比率に選択する

ことが好ましい。通常、ポリオキシアルキレンアミンの含有量を、アルキルアミン含有量の15～80質量%の範囲、好ましくは、30～60質量%の範囲に選択することが望ましい。あるいは、ポリオキシアルキレンアミンの種類にもよるが、金属超微粒子100質量部当たり、ポリオキシアルキレンアミンの含有量を、0.1～4.8質量部、より好ましくは、1.5～1.8質量部の範囲に選択することが好ましい。

本発明の導電性金属ペーストでは、ワニス状の樹脂組成物には、有機バインダーとして機能する樹脂成分が主成分として含有される。かかる樹脂成分は、本発明の導電性金属ペーストを加熱・硬化した際、含まれる金属超微粒子相互の接触と、基板に対する接着性を付与する機能を有する。従って、一般の導電性金属ペーストに利用される有機バインダー、熱硬化性樹脂、あるいは熱可塑性樹脂または熱分解性樹脂を利用することができる。例えば、以下に例示する樹脂成分から、目標とする加熱・硬化温度に応じて、かかる温度での加熱処理により、十分な硬化がなされる樹脂成分を1種類以上選択して利用するとよい。先ず、熱硬化性樹脂としては、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、ビニルエステル樹脂、ジアリルフタレート樹脂、オリゴエステルアクリレート樹脂、キシレン樹脂、ビスマレイミドトリアジン樹脂、フラン樹脂、ユリア樹脂、ポリウレタン樹脂、メラミン樹脂、シリコン樹脂、アクリル樹脂（オリゴマーを含有し、熱硬化性を示すもの）、オキセタン樹脂、オキサジン樹脂などを挙げることができる。なかでも、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、オキサジン樹脂は、超微細な回路形成をする際にも、密着性が良好であり、勿論、硬化物物性も導電性ペーストに適するので、樹脂成分としてより好ましいものである。また、熱可塑性樹脂としては、ポリアミド樹脂、ポリイミド樹脂、アクリル樹脂、ケトン樹脂、ポリスチレン樹脂などを挙げることができる。熱可塑性樹脂は、適当な溶剤に溶解した状態としてワニス状樹脂組成物中に含有させる。熱分解性樹脂としては、セルロースエステル、セルロースエーテル等にセルロース樹脂類、あるいは、ポリアクリルニトリルなどを挙げができる。また、熱分解性樹脂も、適当な溶剤

に溶解した状態としてワニス状樹脂組成物中に含有させる。導電性ペーストを回路パターン等に印刷・塗布後、加熱することで前記の溶剤を揮発除去し、次いで、冷却固化して、熱可塑性樹脂がバインダーとなった硬化物となる。熱可塑性樹脂のうちでも、ポリアミド樹脂、ポリイミド樹脂、アクリル樹脂が、超微細な回路形成をする際にも、良好な密着性を示し、さらに、固化後の物性も導電性ペーストに適しており、好適に利用できる。なお、ワニス状の樹脂組成物には、有機バインダーとして機能する樹脂成分の他、下地のプリント基板などの表面への密着性を向上させる目的で、シランカップリング剤、チタンカップリング剤、グラスレジン、ガラスフリットなどの成分を対象に応じて、適量添加することもできる。また、一般に導電性ペーストに利用されるレベリング剤を必要に応じて添加することもできる。その他、得られる導電性ペーストにおいて、その塗布作業性に利する粘度とする目的で、予め希釀用溶剤を添加したワニス状の樹脂組成物とすることもできる。

ワニス状の樹脂組成物中に含まれる、これら樹脂成分の含有量は、金属超微粒子の全体体積と、その粒子間に存在する空隙の比率に応じて、適宜選択すべきものであるが、通常、金属超微粒子 100 質量部当たり、1~30 質量部、好ましくは、3~20 質量部の範囲に選択するとよい。ワニス状の樹脂組成物には、この有機バインダーとして機能する樹脂成分に加えて、先に述べた窒素、酸素、またはイオウ原子を含む基を有する化合物に対して、加熱した際、その窒素、酸素、またはイオウ原子を含む基との反応性を有する化合物成分、例えば、酸無水物または酸無水物誘導体が含まれる。この窒素、酸素、またはイオウ原子を含む基との反応性を有する化合物成分、例えば、酸無水物または酸無水物誘導体は、主に、上述するように、金属超微粒子の表面を被覆する窒素、酸素、またはイオウ原子を含む基を有する化合物、例えば、アミン化合物による付着層を除去するために利用されるが、用いられる樹脂成分がエポキシ樹脂などでは、その硬化剤となる場合もある。その際には、この酸無水物または酸無水物誘導体は、熱硬化の際、アミン化合物、例えば、アルキルアミンなどと反応し、アミドを形成するために利用される以外に、エポキシ樹脂などに対する硬化剤としても消費されるため、

上記のアミン化合物に含まれる末端アミノ基の総和に従って定まる添加量を超えて添加するとよい。なお、アミン化合物の末端アミノ基も、エポキシ樹脂などと反応するため、この酸無水物または酸無水物誘導体の含有量は、用いるアルキルアミンなどのアミン化合物の種類と、その含有量に応じて、さらには、利用される樹脂成分の種類、その反応性をも考慮に入れ、適宜選択される。

なお、エポキシ樹脂などに対する硬化剤としても消費される際には、二塩基酸由来の酸無水物または酸無水物誘導体の含有量（モル数）が、含まれているアミン基の総和（モル数）の1/2よりも少ない場合には、前記アルキルアミンならびにポリオキシアルキレンアミンの一部は未反応のまま残留する結果、熱硬化物の電気特性に影響があることがある。例えば、有機の酸無水物またはその誘導体の含有量（モル数）が含まれているアミン基総和（モル数）の1/2よりも有意に少ない組成をとる導電性金属ペーストでは、250°C以下の低温で硬化した熱硬化物の電気抵抗は、十分に低いものとならず、その体積固有抵抗率は $10^{-4}$ Ω・cm以上に留まることもある。

加熱処理に際して、含有されている有機の酸無水物またはその誘導体は、例えば、アルキルアミンやポリオキシアルキレンアミンとの反応により、アミドを生成し、その分子内の酸無水物構造の開環が起こる。開環された後、さらに、生成したカルボキシ基も、金属超微粒子の表面を取り巻くアルキルアミンやポリオキシアルキレンアミンと反応し、アミドを形成する。同じく、種々の有機酸とも反応して、アミドを形成する。その結果、金属超微粒子の表面に付着するアルキルアミンやポリオキシアルキレンアミンは離脱され、金属超微粒子相互の凝集を抑制していた付着層が消失し、徐々に金属超微粒子の融着、融合による凝集が進行し、最終的にランダムチェーンが形成される。その際、金属超微粒子は、清浄な表面が互いに接触しており、引き続く樹脂組成物全体の体積収縮により、それらランダムチェーンが相互に緻密な接触を達成する。この作用によって、加熱処理温度を、300°C以下、好ましくは、250°C以下、通常、180~230°Cの範囲に選択する際、得られる熱処理済み硬化体（熱硬化体）では、極めて低抵抗、例えば、体積固有抵抗率は $10^{-4}$ Ω・cm以下となり、また、不均一な金属超微粒

子の凝集を反映する表面の凹凸のない、表面の滑らかな回路パターンが得られる。

上記の構成を有する本発明の導電性金属ペーストは、混練により、一旦均一に金属超微粒子を分散したペーストとした後、必要に応じて、その粘度を調整するため、適宜、導電性金属ペーストに利用されるチキソ剤の添加、さらには、余剰の有機溶媒を減圧下蒸散により除去する、あるいは、有機溶剤の追加（添加）を行うこともできる。特に、希釈のため加える有機溶剤は、既にポリオキシアルキレンアミンを加えて、金属超微粒子の表面に作用させる操作を終えた後であれば、上記の非極性溶剤や低極性溶剤以外に、導電性金属ペーストに含まれるワニス状の樹脂組成物の希釈に一般に利用できる極性溶剤を使用しても、金属超微粒子の分散状態は良好に保つことができる。

#### [実施例]

以下に、実施例を示し、本発明をより具体的に説明する。これら実施例は、本発明における最良の実施形態の一例ではあるものの、本発明はこれら実施例により限定を受けるものではない。

##### (実施例 1-1)

市販されている銀の超微粒子分散液(商品名:独立分散超微粒子A g 1 T (株)アルバック・コーポレーションセンター)、具体的には、銀超微粒子35質量部、アルキルアミンとして、ドデシルアミン(分子量185.36、沸点248°C)1質量部、有機溶剤として、トルエン58質量部を含む、平均粒子径3nmの銀超微粒子の分散液を利用した。また、導電性金属ペーストは、前記銀超微粒子の分散液を利用して、銀微粒子18質量部当たり、平均粒子径10μmの銀粒子73質量部を金属フィラーとして併用するものとした。前記平均粒子径10μmの銀粒子は、市販されている、表面処理銀粉(商品名:SPN10JF 三井金属(株))を利用した。

まず、前記銀超微粒子の分散液；35wt%Ag1Tを、含有される銀超微粒子量が18質量部となる液量、すなわち、 $18 \times (100/35)$ 質量部を反応容器に入れ、酸無水物として、NSA(ノネニル無水コハク酸:分子量224)

を4.4質量部、付加的なアミン化合物として、ジシクロヘキシルアミン（分子量181.3；沸点256℃）を0.9質量部ならびにペンタメチルジエチレントリアミン（分子量173.3；沸点198℃）を1.8質量部、熱硬化性樹脂として、ノボラック型フェノール樹脂（群栄化学（株）製、レジトップPS-2608）を0.5質量部添加した。これらを混合し、攪拌を行った後、加熱しつつエバポレーターで低沸点成分を留去し、全体量を25.6質量部として、銀超微粒子を均一に分散したペーストを調製した。

ついで、調製された銀超微粒子を均一に分散したペースト25.6質量部に、平均粒子径10μmの表面処理銀粉：SPN10JF（三井金属（株））を73質量部添加し、これらを十分に攪拌・混合して、導電性金属ペーストを調製した。調製された導電性金属ペーストに関して、メタルマスクを用いて、ガラス基板上に膜厚40μm、縦横10×50mmの大きさで塗布し、その表面状態（凝集状態）を確認した後、200℃×60分で硬化した。

表1-1に、導電性金属ペーストの組成と、塗布後の表面状態（凝集状態）、得られる熱硬化物の体積固有抵抗率に関する評価結果を併せて示す。なお、上記の導電性金属ペースト中に含有されるアミン化合物；ドデシルアミン、ならびに、ジシクロヘキシルアミンおよびペンタメチルジエチレントリアミンの総和と、酸無水物；NSA（ノネニル無水コハク酸）の比率は、アミノ基1当たり、酸無水物1/2分子の割合となっている。

#### （実施例1-2）

導電性金属ペーストは、実施例1-1に記載の銀超微粒子の分散液（Ag1T）を利用して、平均粒子径3nmの銀微粒子18質量部当たり、平均粒子径1μmの銀粒子73質量部を金属フィラーとして併用するものとした。前記平均粒子径1μmの銀粒子は、市販されている、表面処理銀粉（商品名：SPQ03S 三井金属（株））を利用した。

予め、実施例1-1に記載される組成、手順に従って、含有される銀超微粒子量が18質量部で、全体量が25.6質量部である、銀超微粒子を均一に分散したペーストを調製した。ついで、調製された銀超微粒子を均一に分散したペース

ト 2 5. 6 質量部に、平均粒子径  $1 \mu\text{m}$  の表面処理銀粉： S P Q 0 3 S (三井金属(株)) を 7 3 質量部添加し、これらを十分に攪拌・混合して、導電性金属ペーストを調製した。ここで調製された導電性金属ペーストに関しても、メタルマスクを用いて、ガラス基板上に膜厚  $40 \mu\text{m}$ 、縦横  $10 \times 50 \text{ mm}$  の大きさで塗布し、その表面状態(凝集状態)を確認した後、 $200^\circ\text{C} \times 60$  分で硬化した。

表 1-1 に、導電性金属ペーストの組成と、塗布後の表面状態(凝集状態)、得られる熱硬化物の体積固有抵抗率に関する評価結果を併せて示す。なお、実施例 1-1 と同じく、調製された導電性金属ペースト中に含有されるアミン化合物；ドデシルアミン、ならびに、ジシクロヘキシルアミンおよびペンタメチルジエチレントリアミンの総和と、酸無水物；N S A (ノネニル無水コハク酸) の比率は、アミノ基 1 当たり、酸無水物 1/2 分子の割合となっている。

#### (比較例 1-1)

平均粒子径  $10 \mu\text{m}$  の銀粒子のみを導電性媒体に用いる、従来型の導電性金属ペーストを調製した。

まず、反応容器中に、N S A (ノネニル無水コハク酸) を 4. 4 質量部、ジシクロヘキシルアミンを 0. 9 質量部ならびにペンタメチルジエチレントリアミンを 1. 8 質量部、熱硬化性樹脂として、ノボラック型フェノール樹脂(群栄化学(株) 製、レジトップ P S - 2608) 0. 5 質量部を添加した。これらの混合、攪拌を行って、全体量 7. 6 質量部の樹脂組成物を調製した。

この樹脂組成物 7. 6 質量部に対して、平均粒子径  $10 \mu\text{m}$  の表面処理銀粉：S P N 1 0 J F (三井金属(株)) を 9 1 質量部添加し、これらを十分に攪拌・混合して、導電性金属ペーストを調製した。調製された導電性金属ペーストに関して、メタルマスクを用いて、ガラス基板上に膜厚  $40 \mu\text{m}$ 、縦横  $10 \times 50 \text{ mm}$  の大きさで塗布し、その表面状態(凝集状態)を確認した後、 $200^\circ\text{C} \times 60$  分で硬化した。

表 1-1 に、導電性金属ペーストの組成と、塗布後の表面状態(凝集状態)、得られる熱硬化物の体積固有抵抗率に関する評価結果を併せて示す。

#### (比較例 1-2)

平均粒子径  $1 \mu\text{m}$  の銀粒子のみを導電性媒体に用いる、従来型の導電性金属ペーストを調製した。

まず、反応容器中に、NSA（ノネニル無水コハク酸）を4.4質量部、ジシクロヘキシリアミンを0.9質量部ならびにペンタメチルジエチレントリアミンを1.8質量部、熱硬化性樹脂として、ノボラック型フェノール樹脂（群栄化学（株）製、レジトップPS-2608）を0.5質量部添加した。これらの混合、攪拌を行って、全体量7.6質量部の樹脂組成物を調製した。

この樹脂組成物7.6質量部に対して、平均粒子径  $1 \mu\text{m}$  の表面処理銀粉：SPQ03S（三井金属（株））を91質量部添加し、これらを十分に攪拌・混合して、導電性金属ペーストを調製した。調製された導電性金属ペーストに関して、メタルマスクを用いて、ガラス基板上に膜厚  $40 \mu\text{m}$ 、縦横  $10 \times 50 \text{ mm}$  の大きさで塗布し、その表面状態（凝集状態）を確認した後、 $200^\circ\text{C} \times 60$  分で硬化した。

表1-1に、導電性金属ペーストの組成と、塗布後の表面状態（凝集状態）、得られる熱硬化物の体積固有抵抗率に関する評価結果を併せて示す。

#### （比較例1-3）

平均粒子径  $10 \mu\text{m}$  の銀粒子に加えて、平均粒子径  $1 \mu\text{m}$  の銀粒子を併用して、導電性媒体に用いる、従来型の導電性金属ペーストを調製した。

まず、反応容器中に、NSA（ノネニル無水コハク酸）を4.4質量部、ジシクロヘキシリアミンを0.9質量部ならびにペンタメチルジエチレントリアミンを1.8質量部、熱硬化性樹脂として、ノボラック型フェノール樹脂（群栄化学（株）製、レジトップPS-2608）を0.5質量部添加した。これらの混合、攪拌を行って、全体量7.6質量部の樹脂組成物を調製した。

この樹脂組成物7.6質量部に対して、平均粒子径  $1 \mu\text{m}$  の表面処理銀粉：SPQ03S（三井金属（株））を18質量部、ならびに平均粒子径  $10 \mu\text{m}$  の表面処理銀粉：SPN10JF（三井金属（株））を73質量部添加し、これらを十分に攪拌・混合して、導電性金属ペーストを調製した。調製された導電性金属ペーストに関して、メタルマスクを用いて、ガラス基板上に膜厚  $40 \mu\text{m}$ 、縦横

10×50 mmの大きさで塗布し、その表面状態（凝集状態）を確認した後、200℃×60分で硬化した。

表1-1に、導電性金属ペーストの組成と、塗布後の表面状態（凝集状態）、得られる熱硬化物の体積固有抵抗率に関する評価結果を併せて示す。

表1-1には、上記の一連の実施例1-1、1-2と比較例1-1～1-3の結果をまとめて示す。表1-1に示される結果を対比させると、実施例1-1、1-2と比較例1-1～1-3の結果から、平均粒子径1 μm以上の銀粉と、少なくとも平均粒子径100 nm以下の銀超微粒子とを併用することにより、平均粒子径1 μm以上の銀粉のみを導電性媒体に用いる導電性金属ペーストと比較して、加熱・硬化した硬化物における体積固有抵抗率は、有意に低減していることが判る。なお、実施例1-1と実施例1-2との間では、利用している金属フィラー、すなわち、銀粉の平均粒子径の差異により、硬化物における体積固有抵抗率には僅かな違いはあるものの、少なくとも平均粒子径100 nm以下の銀超微粒子を併用することによる、硬化物における体積固有抵抗率の低減効果に本質的な差異は無いと判断される。

加えて、平均粒子径1 μm以上の銀粉のみを利用する従来型の導電性金属ペーストにおいては、塗布した直後の膜において、含有している金属フィラーが部分的に凝集した結果、表面の平坦性が十分でない領域が散見されるが、一方、実施例1-1、1-2においては、平均粒子径1 μm以上の銀粉と、少なくとも平均粒子径100 nm以下の銀超微粒子とを併用することにより、塗布した直後の膜において、その表面の平坦性は良好であり、全体に均一な分散性が維持されていると判断される。

すなわち、実施例1-1、1-2の導電性金属ペーストにおいては、含有されている銀超微粒子は、その表面上を被覆するドデシルアミンなどのアミン化合物の一分子層が保持されており、塗布した時点では、銀超微粒子相互の融着に由来する凝集の発生は効果的に抑制されていると判断される。換言するならば、室温においては、銀超微粒子の凝集の発生が観測されず、また、かかる凝集の発生に由来する印刷性の低下もなく、高密度の回路形成を可能とする微細な印刷性、膜

厚の均一性を保持していると判断される。

(表1-1)

	銀超微粒子 (質量部)	SPN10JF (質量部)	SPQ03S (質量部)	銀量合計 (質量部)	体積固有低効率 ( $\Omega \cdot \text{cm}$ )	凝集
実施例 1-1	18	73	0	91	$8.4 \times 10^{-6}$	○
実施例 1-2	18	0	73	91	$6.5 \times 10^{-6}$	○
比較例 1-1	0	91	0	91	$1.5 \times 10^{-5}$	△
比較例 1-2	0	0	91	91	$4.2 \times 10^{-5}$	△
比較例 1-3	0	73	18	91	$2.2 \times 10^{-5}$	△

凝集： 完全に凝集×、 一部凝集△、 均一分散○

本発明の高密度な回路印刷用の低温焼結型導電性金属ペーストは、上記の具体例のように、ワニス状の樹脂組成物中に、導電性媒体として、平均粒子径0.5～20 $\mu\text{m}$ の金属フィラーならびに平均粒子径100nm以下の金属超微粒子を均一に分散してなる導電性金属ペーストとする際、その組成を、ワニス状の樹脂組成物は、有機バインダーとして機能する樹脂成分、酸無水物またはその誘導体、ならびに少なくとも一種以上の有機溶剤を含み、また、金属超微粒子表面は、かかる金属超微粒子に含まれる金属元素と配位的な結合が可能な末端アミノ基を1以上有するアミン化合物一種以上により被覆されており、平均粒子径100nm以下の金属超微粒子の100質量部に対して、前記アミン化合物一種以上を総和として、0.1～60質量部、好ましくは0.5～30質量部、より好ましくは、1～10質量部の範囲で含有する組成とするとともに、金属フィラーならびに微細な平均粒子径の金属超微粒子の総和、100質量部当たり、前記ワニス状の樹脂組成物を5～100質量部含有している構成とすることにより、塗布・印刷の際には、金属超微粒子の凝集、融着を抑制するものの、その後、例えば、300℃

を超えない比較的低温で加熱処理（焼成・硬化）して、前記金属超微粒子表面を被覆するアミン化合物を有機の酸無水物などとの反応をも利用して、除去し、樹脂成分の硬化に伴い導電性媒体（金属粒子）成分の接触により電気的導通を達成する際、従来の粒子径が比較的大きな金属粒子を利用する導電性ペーストとは異なり、金属フィラー相互の物理的な接触に加えて、その間隙を満たしている金属超微粒子相互の融着・融合をも起こさせ、この後者の作用が主体となり、超微細な粒子の緻密なネットワーク状の導通経路を形成させ、金属フィラーを含む全体の導通経路において、優れた導電性の付与を達成することが可能であるという利点を持つ。従って、金属超微粒子を用いることにより、超微細な回路を形成でき、低温硬化によっても低抵抗を達成でき、加えて、単なる粒子の接触による導通経路においては得られない、高い導通安定性とその再現性が確保でき、さらには、加熱硬化する樹脂を含むので、基板に対する密着力も良く、高密度の回路印刷用の低温焼結型導電性金属ペーストとなる。加えて、本発明の導電性金属ペーストの製造方法では、表面に酸化膜のない、所望の平均粒子径を有する金属超微粒子に対して、例えば、予めアルキルアミンなどをその表面に被覆する分子層として含む原料を用い、残る樹脂組成物の成分と混合することで、一旦均一に金属超微粒子がワニス状の樹脂組成物中に安定に分散したペーストを作製し、さらに、より大きな粒子径を有する金属フィラーを加えて、均一混合を図ることで、本発明の高密度な回路印刷用の低温焼結型導電性金属ペーストを簡便に高い再現性で調製することができる。

#### （実施例 2－1）

市販されている銀の超微粒子分散液（商品名：独立分散超微粒子パーフェクトシルバー 真空冶金（株））、具体的には、銀微粒子 100 質量部、アルキルアミンとして、ドデシルアミン 15 質量部、有機溶剤として、ターピネオール 75 質量部を含む、平均粒子径 8 nm の銀微粒子の分散液を利用した。

導電性金属ペーストは、銀微粒子の分散液について、銀微粒子 100 質量部当たり、酸無水物として、Me-HHPA（メチルヘキサヒドロ無水フタル酸）を

6. 8質量部、熱硬化性樹脂として、レゾール型フェノール樹脂（群栄化学（株）製、PL-2211）を5質量部添加した。これらを混合した後、攪拌して調製された導電性金属ペーストに関して、それぞれメタルマスクでガラス基板上に膜厚50μm、縦横10×20mmの大きさで塗布し、その表面状態（凝集状態）を確認した後、150℃×30分+210℃×60分で硬化した。また、別途、導電性金属ペーストに、チキソ剤もしくは希釀溶剤（トルエン）を加えて、その粘度をおよそ80Pa·sに調整し、ステンレス#500メッシュのスクリーン版でライン／スペース=25／25μmを印刷し、上記の硬化条件で硬化せしめ、その印刷性を評価した。

表2-1に、導電性金属ペーストの組成と、塗布後の表面状態（凝集状態）、得られる熱硬化物の比抵抗、ならびに、粘度をおよそ80Pa·sに調整した際の印刷性に関する評価結果を併せて示す。なお、上記の導電性金属ペースト中に含有されるアミン化合物；ドデシルアミンと、酸無水物；Me-HHPA（メチルヘキサヒドロ無水フタル酸）の比率は、アミノ基1当たり、酸無水物1／2分子の割合である。

#### （実施例2-2）

市販されている銀の超微粒子分散液（商品名：独立分散超微粒子パーフェクトシルバー 真空冶金（株））を利用し、含まれる銀微粒子100質量部当たり、アルキルアミンとして、ドデシルアミン1質量部、有機溶剤として、ターピネオール75質量部を含む、平均粒子径8nmの銀微粒子の分散液を調製した。

導電性金属ペーストは、前記組成の銀微粒子の分散液について、銀微粒子100質量部当たり、酸無水物として、Me-HHPA（メチルヘキサヒドロ無水フタル酸）を0.45質量部、熱硬化性樹脂として、レゾール型フェノール樹脂（群栄化学（株）製、PL-2211）を5質量部添加した。これらを混合した後、攪拌して調製された導電性金属ペーストに関して、それぞれメタルマスクでガラス基板上に膜厚50μm、縦横10×20mmの大きさで塗布し、その表面状態（凝集状態）を確認した後、150℃×30分+210℃×60分で硬化した。また、別途、導電性金属ペーストに、チキソ剤もしくは希釀溶剤（トルエン）を

加えて、その粘度をおよそ 80 Pa・s に調整し、ステンレス #500 メッシュのスクリーン版でライン/スペース = 25/25 μm を印刷し、上記の硬化条件で硬化せしめ、その印刷性を評価した。

表 2-1 に、導電性金属ペーストの組成と、塗布後の表面状態（凝集状態）、得られる熱硬化物の比抵抗、ならびに、粘度をおよそ 80 Pa・s に調整した際の印刷性に関する評価結果を併せて示す。なお、上記の導電性金属ペースト中に含有されるアミン化合物；ドデシルアミンと、酸無水物；Me-HHPA（メチルヘキサヒドロ無水フタル酸）の比率は、アミノ基 1 当たり、酸無水物 1/2 分子の割合である。

#### （実施例 2-3）

市販されている銀の超微粒子分散液（商品名：独立分散超微粒子パーフェクトシルバー 真空冶金（株））を利用し、含まれる銀微粒子 100 質量部当たり、アルキルアミンとして、ドデシルアミン 0.1 質量部、有機溶剤として、ターピネオール 75 質量部を含む、平均粒子径 8 nm の銀微粒子の分散液を調製した。

導電性金属ペーストは、前記組成の銀微粒子の分散液について、銀微粒子 100 質量部当たり、酸無水物として、Me-HHPA（メチルヘキサヒドロ無水フタル酸）を 0.045 質量部、熱硬化性樹脂として、レゾール型フェノール樹脂（群栄化学（株）製、PL-2211）を 5 質量部添加した。これらを混合した後、攪拌して調製された導電性金属ペーストに関して、それぞれメタルマスクでガラス基板上に膜厚 50 μm、縦横 10 × 20 mm の大きさで塗布し、その表面状態（凝集状態）を確認した後、150°C × 30 分 + 210°C × 60 分で硬化した。また、別途、導電性金属ペーストに、チキソ剤もしくは希釈溶剤（トルエン）を加えて、その粘度をおよそ 80 Pa・s に調整し、ステンレス #500 メッシュのスクリーン版でライン/スペース = 25/25 μm を印刷し、上記の硬化条件で硬化せしめ、その印刷性を評価した。

表 2-1 に、導電性金属ペーストの組成と、塗布後の表面状態（凝集状態）、得られる熱硬化物の比抵抗、ならびに、粘度をおよそ 80 Pa・s に調整した際の印刷性に関する評価結果を併せて示す。なお、上記の導電性金属ペースト中に

含有されるアミン化合物；ドデシルアミンと、酸無水物；Me-HHPA（メチルヘキサヒドロ無水フタル酸）の比率は、アミノ基1当たり、酸無水物1／2分子の割合である。

（比較例2－1）

市販されている銀の超微粒子分散液（商品名：独立分散超微粒子パーエクトシルバー 真空冶金（株））を利用し、含まれる銀微粒子100質量部当たり、アルキルアミンとして、ドデシルアミン0.05質量部、有機溶剤として、タピネオール75質量部を含む、平均粒子径8nmの銀微粒子の分散液を調製した。

導電性金属ペーストは、前記組成の銀微粒子の分散液について、銀微粒子100質量部当たり、酸無水物として、Me-HHPA（メチルヘキサヒドロ無水フタル酸）を0.0225質量部、熱硬化性樹脂として、レゾール型フェノール樹脂（群栄化学（株）製、PL-2211）を5質量部添加した。これらを混合した後、攪拌して調製された導電性金属ペーストに関して、それぞれメタルマスクでガラス基板上に膜厚50μm、縦横10×20mmの大きさで塗布し、その表面状態（凝集状態）を確認した後、150℃×30分+210℃×60分で硬化した。また、別途、導電性金属ペーストに、チキソ剤もしくは希釀溶剤（トルエン）を加えて、その粘度をおよそ80Pa·sに調整し、ステンレス#500メッシュのスクリーン版でライン／スペース=25／25μmを印刷し、上記の硬化条件で硬化せしめ、その印刷性を評価した。

表2－1に、導電性金属ペーストの組成と、塗布後の表面状態（凝集状態）、得られる熱硬化物の比抵抗、ならびに、粘度をおよそ80Pa·sに調整した際の印刷性に関する評価結果を併せて示す。なお、上記の導電性金属ペースト中に含有されるアミン化合物；ドデシルアミンと、酸無水物；Me-HHPA（メチルヘキサヒドロ無水フタル酸）の比率は、アミノ基1当たり、酸無水物1／2分子の割合であるが、アミン化合物；ドデシルアミンは、銀微粒子の表面に一分子層のドデシルアミンが被覆するに要する量の1／2にしかならない量である。

（比較例2－2）

市販されている銀の超微粒子分散液（商品名：独立分散超微粒子パーエクト

シルバー 真空冶金（株））を利用し、含まれる銀微粒子を被覆しているアルキルアミン；ドデシルアミンを一旦除去し、再び有機溶剤として、ターピネオール 75 質量部を含み、ドデシルアミンの被覆層のない平均粒子径 8 nm の銀微粒子の分散液に調製した。

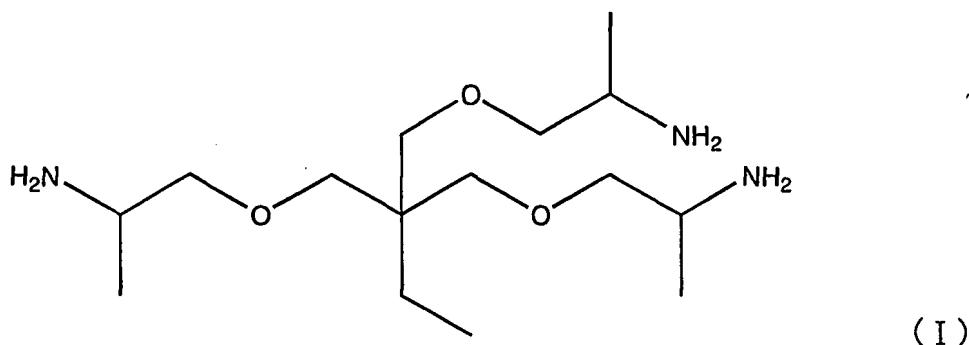
導電性金属ペーストは、前記組成の銀微粒子の分散液について、銀微粒子 100 質量部当たり、酸無水物の Me-HHPA（メチルヘキサヒドロ無水フタル酸）を加えず、ただ、熱硬化性樹脂として、レゾール型フェノール樹脂（群栄化学（株）製、PL-2211）を 5 質量部添加した。これを混合した後、攪拌して調製された導電性金属ペーストに関して、それぞれメタルマスクでガラス基板上に膜厚 50 μm、縦横 10 × 20 mm の大きさで塗布し、その表面状態（凝集状態）を確認した後、150 °C × 30 分 + 210 °C × 60 分で硬化した。また、別途、導電性金属ペーストに、チキソ剤もしくは希釀溶剤（トルエン）を加えて、その粘度をおよそ 80 Pa · s に調整し、ステンレス #500 メッシュのスクリーン版でライン／スペース = 25 / 25 μm を印刷し、上記の硬化条件で硬化せしめ、その印刷性を評価した。

表 2-1 に、導電性金属ペーストの組成と、塗布後の表面状態（凝集状態）、得られる熱硬化物の比抵抗、ならびに、粘度をおよそ 80 Pa · s に調整した際の印刷性に関する評価結果を併せて示す。

#### （実施例 2-4）

市販されている銀の超微粒子分散液（商品名：独立分散超微粒子パーフェクトシルバー 真空冶金（株））を利用し、含まれる銀微粒子 100 質量部当たり、アルキルアミンとして、ドデシルアミン 10 質量部、有機溶剤として、ターピネオール 75 質量部を含む、平均粒子径 8 nm の銀微粒子の分散液を調製した。

この銀微粒子の分散液に対して、下記式（I）：



で表される成分を主成分とするポリオキシアルキレンアミン（平均分子量約440）を、銀微粒子100質量部当たり、5質量部を添加したものとし、攪拌、混合して均一化を行った。この処理により、銀微粒子表面を被覆するドデシルアミンの一部をポリオキシアルキレンアミンにて置き換えた銀微粒子の分散液に調製した。

具体的には、ポリオキシアルキレンアミン（平均分子量約440）を、銀微粒子100質量部当たり、50質量部添加して（ドデシルアミンの2倍モル量に相当）、30分間以上攪拌した。攪拌後、過剰なポリオキシアルキレンアミンならびに、置換により遊離するドデシルアミンを除去するため、銀微粒子1質量部当たり、約100質量部のアセトンを加えて洗浄し、かかる溶媒中に過剰なポリオキシアルキレンアミンと遊離するドデシルアミンを溶解させた。その後、遠心分離により、銀微粒子とアセトン溶液との固液分離を図り、アセトン溶液部を除去した。再び、銀微粒子100質量部当たり、ターピネオール75質量部を分散媒体として加え、均一な分散液とした。なお、僅かに残余するアセトンは、ターピネオールの添加後、減圧蒸留（温度30°C、圧力533Pa）により、選択的に留去した。上記の処理で得られる分散液について、含まれるドデシルアミンとポリオキシアルキレンアミンの量をガスクロマトグラフィーで分析したところ、最終的に、銀微粒子100質量部当たり、ドデシルアミンが10質量部となり、代わって、部分的にポリオキシアルキレンアミン5質量部が銀微粒子表面を被覆する銀微粒子の分散液が得られていた。

なお、導電性金属ペーストは、この処理を施した銀微粒子の分散液について、銀微粒子100質量部当たり、酸無水物として、Me-HHPA（メチルヘキサヒドロ無水フタル酸）を4.9質量部、熱硬化性樹脂として、レゾール型フェノール樹脂（群栄化学（株）製、PL-2211）を5質量部添加した。これらを混合した後、攪拌して調製された導電性金属ペーストについて、それぞれメタルマスクでガラス基板上に膜厚50μm、縦横10×20mmの大きさで塗布し、その表面状態（凝集状態）を確認した後、150°C×30分+210°C×60分で硬化した。得られる熱硬化物について、その比抵抗を測定した。また、別途、各導電性金属ペーストは、チキソ剤もしくは希釀溶剤（トルエン）を加えて、その粘度をおよそ80Pa·sに調整し、ステンレス#500メッシュのスクリーン版でライン／スペース=25／25μmを印刷し、上記の硬化条件で硬化せしめ、その印刷性を評価した。

表2-1に、導電性金属ペーストの組成と、塗布後の表面状態（凝集状態）、得られる熱硬化物の比抵抗、ならびに、粘度をおよそ80Pa·sに調整した際の印刷性に関する評価結果を併せて示す。なお、上記の導電性金属ペースト中に含有されるアミン化合物；ドデシルアミンおよびポリオキシアルキレンアミンのアミノ基総和と、酸無水物；Me-HHPA（メチルヘキサヒドロ無水フタル酸）の比率は、アミノ基1当たり、酸無水物1／2分子の割合である。

#### （実施例2-5）

エタノールアミンを還元剤として利用する方法（特開平11-319538号公報）を参照して、銀の超微粒子分散液、具体的には、銀微粒子100質量部、アミン化合物として、エタノールアミン10質量部、有機溶剤として、ターピネオール75質量部を含む、平均粒子径8nmの銀微粒子の分散液を作製した。

導電性金属ペーストは、前記銀微粒子の分散液について、銀微粒子100質量部当たり、酸無水物として、Me-HHPA（メチルヘキサヒドロ無水フタル酸）を13.8質量部、熱硬化性樹脂として、レゾール型フェノール樹脂（群栄化学（株）製、PL-2211）を5質量部添加した。これらを混合した後、攪拌して調製された導電性金属ペーストについて、それぞれメタルマスクでガラス基板

上に膜厚 50  $\mu\text{m}$ 、縦横 10 × 20 mm の大きさで塗布し、その表面状態（凝集状態）を確認した後、150°C × 30 分 + 210°C × 60 分で硬化した。また、別途、導電性金属ペーストに、チキソ剤もしくは希釀溶剤（トルエン）を加えて、その粘度をおよそ 80 Pa · s に調整し、ステンレス #500 メッシュのスクリーン版でライン／スペース = 25 / 25  $\mu\text{m}$  を印刷し、上記の硬化条件で硬化せしめ、その印刷性を評価した。

表 2-1 に、導電性金属ペーストの組成と、塗布後の表面状態（凝集状態）、得られる熱硬化物の比抵抗、ならびに、粘度をおよそ 80 Pa · s に調整した際の印刷性に関する評価結果を併せて示す。なお、上記の導電性金属ペースト中に含有されるアミン化合物；エタノールアミンと、酸無水物；Me-HHPA（メチルヘキサヒドロ無水フタル酸）の比率は、アミノ基 1 当たり、酸無水物 1 / 2 分子の割合である。

表 2-1 には、上記の一連の実施例 2-1 ~ 2-5 と比較例 2-1, 2-2 の結果をまとめて示す。表 1 に示される結果を対比させると、実施例 2-1 ~ 2-3 と比較例 2-1, 2-2 の結果から、銀微粒子 100 質量部当たり、ドデシルアミンの含有量が減少するにつれ、導電性金属ペーストを加熱・硬化した硬化物における比抵抗は、次第に上昇している。また、銀微粒子 100 質量部当たり、ドデシルアミンの含有量が 0.1 質量部を下回り、銀微粒子表面を被覆するドデシルアミンの一分子層に満たない範囲に到ると、急速に比抵抗の上昇が見出される。それと併せて、塗布されるペーストにおいて、室温においても、銀微粒子の凝集の発生が観測される。また、印刷性も、かかる凝集の発生に由来して、明らかに低下している。

前記の対比では、アミン化合物の被覆層を設けない参照とした比較例 2 は別として、残る実施例 2-1 ~ 2-3 と比較例 1 は、いずれも、銀微粒子表面を被覆するドデシルアミンの層を有するもの、銀微粒子 100 質量部当たり、ドデシルアミンの含有量が減少し、均一な被覆層に欠損が生じやすくなるにつれ、室温においても、含まれる銀微粒子の凝集が生じ、印刷性もその影響を受け、低下していくと判断される。なお、別途詳細に検討したところ、比抵抗の低下は、銀微粒

子 100 質量部当たり、ドデシルアミンの含有量が 3 質量部以上では、極めて緩やかであるものの、それを下回ると、有意なものとなり、0.1 質量部付近を境として、急速に抵抗の上昇が見られる。この要因は、アミン化合物による被覆層の存在による表面酸化の抑制効果がしだいに低下すること、また、観察により判明できる程度に巨視的な凝集には到らぬものの、微視的には、部分的な凝集が徐々に進み、その結果、加熱処理で形成される緻密なネットワーク状の導通層形成が阻害を少しづつ受けること、この二種の現象が組合わさるためと推定される。

なお、銀微粒子の表面を被覆するアミン化合物に対して、酸無水物；M e - H H P A（メチルヘキサヒドロ無水フタル酸）の比率は、アミノ基 1 当たり、酸無水物 1/2 分子の割合であるという条件においては、銀微粒子 100 質量部当たり、アミン化合物の含有量が少なくとも、3 質量部より有意に高い範囲においては、用いるアミン化合物の種類に対する依存性（差異）はさほど大きくない。具体的には、実施例 2-1 と実施例 2-4, 2-5 との結果を対比すると、塗布後の表面状態（凝集状態）、得られる熱硬化物の比抵抗、ならびに、粘度をおよそ 80 Pa·s に調整した際の印刷性に関する評価結果は、何れも良好である。なお、実施例 2-1 と実施例 2-4 とを詳細に比較すると、アミン化合物のアミノ基総和は、実施例 2-4 の方が若干少ないにも係わらず、結果はより好ましいものと判断される。従って、アルキルアミンに加えて、より極性な部位を有する一部をポリオキシアルキレンアミンへの置き換えを施すと、塗布後の表面状態（凝集状態）の向上、また、凝集がより抑えられた結果として、得られる熱硬化物の比抵抗の更なる改善が達成されると評価される。

(表 2-1)

	ドデシルアミン	ポリオキシ アルキレンアミン	エタノールアミン	Me-HHPA	比抵抗 ( $1 \times 10^{-5}$ $\Omega \cdot \text{cm}$ )	凝集/ 印刷性
実施例 2-1	15	0	0	6.8	4.5	○/○
実施例 2-2	1	0	0	0.45	6.0	○/○
実施例 2-3	0.1	0	0	0.045	10.0	○/○
比較例 2-1	0.05	0	0	0.0225	130	△/△
比較例 2-2	0	0	0	0	250	✗/✗✗
実施例 2-4	10	5	0	4.9	4.0	◎/○
実施例 2-5	0	0	10	13.8	4.5	○/○

凝集=完全に凝集✗、一部凝集△、外見均一分散○、均一分散◎

印刷性=版抜けせず✗✗

一部欠損パターン✗

印刷できるもエッチが $3 \sim 4 \mu\text{m}$ のうねり△

印刷良好で直線性良好○。

(参考例 2-1 ~ 2-4)

実施例 2-1 と同様に、市販されている銀の超微粒子分散液（商品名：独立分散超微粒子パーフェクトシルバー 真空冶金（株））、具体的には、銀微粒子 100 質量部、アルキルアミンとして、ドデシルアミン 15 質量部、有機溶剤として、ターピネオール 75 質量部を含む、平均粒子径 8 nm の銀微粒子の分散液を利用した。

導電性金属ペーストは、この銀微粒子の分散液に、銀微粒子 100 質量部当たり、酸無水物として、Me-HHPA（メチルヘキサヒドロ無水フタル酸）を表 2-2 に示す量を、熱硬化性樹脂として、レゾール型フェノール樹脂（群栄化学（株）製、PL-2211）を 5 質量部添加して調製した。得られる導電性金属

ペーストについて、酸無水物として添加されるメチルヘキサヒドロ無水フタル酸の添加量による得られる導電性金属ペーストの特性への影響を調査した。

実施例2-1と同様に、調製された導電性金属ペーストに関して、それぞれメタルマスクでガラス基板上に膜厚50μm、縦横10×20mmの大きさで塗布し、その表面状態（凝集状態）を確認した後、150℃×30分+210℃×60分で硬化した。得られる熱硬化物について、その比抵抗を測定した。また、別途、各導電性金属ペーストは、チキソ剤もしくは希釈溶剤（トルエン）を加えて、その粘度をおよそ80Pa·sに調整し、ステンレス#500メッシュのスクリーン版でライン／スペース=25／25μmを印刷し、上記の硬化条件で硬化せしめ、その印刷性を評価した。

表2-2に、実施例2-1および参考例2-1～2-4の各導電性金属ペーストの組成と、塗布後の表面状態（凝集状態）、得られる熱硬化物の比抵抗に関する評価結果を併せて示す。粘度をおよそ80Pa·sに調整した際の印刷性に関しては、実施例2-1および参考例2-1～2-4ともに、良好であり、評価結果は割愛する。表2-2に示すように、ドデシルアミンのアミノ基の総和；総アミノ基量に対して、添加されている酸無水物Me-HHPAが十分量でない範囲、具体的には、銀微粒子100質量部当たり、ドデシルアミン15質量部、Me-HHPAの含有量が、2質量部以下では、得られる熱硬化物の比抵抗は有意に高くなっている。この対比結果は、銀微粒子表面を被覆しているアミン化合物は、凝集を防止し、導電性金属ペースト中における銀微粒子の均一な分散を維持する機能を果たすものの、加熱・処理した際、熱的励起により自ら脱離は起こすものの、その熱的な脱離過程の速度は十分なものでなく、酸無水物Me-HHPAとの反応を行うことで、急速な脱離が可能となると判断される。この有機の酸無水物との反応、あるいは、有機酸でも同等の反応が起こるであろうが、アミド結合の形成の結果、銀微粒子表面を被覆しているアミン化合物が加熱時のみに除去され、銀微粒子同士の表面が接触でき、その後の融着、融和の過程がよ

り速やかに進行する。

また、Me-HHPAの添加量が10質量部に達すると、比抵抗の上昇が有意に見出され、10質量部を超えると、20質量部まで増すと、より明確な比抵抗の上昇が起こっている。さらには、Me-HHPAの含有量が、20質量部と過多になると、凝集や印刷性の低下が生じている。これらの結果を総合的に判断すると、酸無水物の添加量（モル数）は、アルキルアミン中に存在するアミノ基の総和；総アミノ基（モル数）の1/2以上の添加量（モル数）に選択することがより好ましいことが判る。ただし、不必要に高い添加量とすることは避けることが望ましく、例えば、酸無水物の添加量（モル数）は、総アミノ基（モル数）の1倍を超えない範囲に留めることがより好ましいことも判る。

(表2-2)

	アルキルアミン	Me-HHPA	比抵抗 ( $1 \times 10^{-5}$ $\Omega \cdot \text{cm}$ )	凝集
実施例2-1	15	6.8	4.5	○
参考例2-1	15	0	122	○
参考例2-2	15	2	12	○
参考例2-3	15	10	8.0	○
参考例2-4	15	20	14	△

凝集=完全に凝集×、一部凝集△、均一分散○

(実施例2-6)

市販されている銀の超微粒子分散液（商品名：独立分散超微粒子パーフェクトシルバー 真空冶金（株））を利用して、含まれる銀微粒子100質量部当たり、アルキルチオールとして、ドデカンチオール（分子量202.40, 沸点266-283°C）1.1質量部、有機溶剤として、ターピネオール75質量部を含む、平均粒子径8nmの銀微粒子の分散液を調製した。

具体的には、前記銀の超微粒子分散液に対して、含まれる銀微粒子100質量

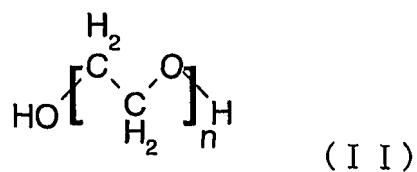
部当たり、アルカンチオールとして、ドデカンチオール 2.2 質量部を添加して、30 分間以上攪拌した。攪拌後、過剰なドデカンチオールならびに、置換により遊離するドデシルアミンを除去するため、銀微粒子 1 質量部当たり、約 100 質量部のアセトンを加えて洗浄し、かかる溶媒中に過剰なドデカンチオールと遊離するドデシルアミンを溶解させた。その後、遠心分離により、銀微粒子とアセトン溶液との固液分離を図り、アセトン溶液部を除去した。再び、銀微粒子 1.0 質量部当たり、ターピネオール 7.5 質量部を分散媒体として加え、均一な分散液とした。なお、僅かに残余するアセトンは、ターピネオールの添加後、減圧蒸留（温度 30 °C、圧力 533 Pa）により、選択的に留去した。上記の処理で得られる分散液について、含まれるドデシルアミンとドデカンチオールの量をガスクロマトグラフィーで分析したところ、最終的に、銀微粒子 1.0 質量部当たり、ドデシルアミンが 0.1 質量部以下となり、代わって、ドデカンチオール 1.1 質量部が銀微粒子表面を被覆する銀微粒子の分散液が得られていた。

導電性金属ペーストは、前記組成の銀微粒子の分散液について、銀微粒子 1.0 質量部当たり、酸無水物として、Me-HHPA を 0.45 質量部、熱硬化性樹脂として、レゾール型フェノール樹脂（群栄化学（株）製、PL-2211）を 5 質量部添加した。これらを混合した後、攪拌して調製された導電性金属ペーストに関して、それぞれメタルマスクでガラス基板上に膜厚 50 μm、縦横 1.0 × 2.0 mm の大きさで塗布し、その表面状態（凝集状態）を確認した後、220 °C × 60 分で硬化した。また、別途、導電性金属ペーストに、チキソ剤もしくは希釈溶剤（トルエン）を加えて、その粘度をおよそ 80 Pa · s に調整し、ステンレス #500 メッシュのスクリーン版でライン／スペース = 25 / 25 μm を印刷し、上記の硬化条件で硬化せしめ、その印刷性を評価した。

表 2-3 に、導電性金属ペーストの組成と、塗布後の表面状態（凝集状態）、得られる熱硬化物の比抵抗、ならびに、粘度をおよそ 80 Pa · s に調整した際の印刷性に関する評価結果を併せて示す。なお、上記の導電性金属ペースト中に含有される含イオウ化合物；ドデカンチオールと、酸無水物；Me-HHPA の比率は、スルファニル基 1 当たり、酸無水物 1 / 2 分子の割合である。

## (実施例 2-7)

市販されている銀の超微粒子分散液（商品名：独立分散超微粒子パーフェクトシルバー 真空冶金（株））を利用し、含まれる銀微粒子 100 質量部当たり、ジオール（グリコール類）として、下記式（II）：



で示される液状ポリエチレングリコール #200（平均分子量 190~210，測定値分子量 200）0.54 質量部、有機溶剤として、ターピネオール 75 質量部を含む、平均粒子径 8 nm の銀微粒子の分散液を調製した。

具体的には、前記銀の超微粒子分散液に対して、含まれる銀微粒子 100 質量部当たり、酸素系配位子として、前記液状ポリエチレングリコール #200 を 20 質量部添加して、30 分間以上攪拌した。攪拌後、過剰なポリエチレングリコールならびに、置換により遊離するドデシルアミンを除去するため、銀微粒子 1 質量部当たり、約 100 質量部のトルエンを加えて洗浄し、かかる溶媒中に過剰なポリエチレングリコールと遊離するドデシルアミンを溶解させた。その後、遠心分離により、銀微粒子とトルエン溶液との固液分離を図り、トルエン溶液部を除去した。再び、銀微粒子 100 質量部当たり、ターピネオール 75 質量部を分散媒体として加え、均一な分散液とした。なお、僅かに残余するトルエンは、ターピネオールの添加後、減圧蒸留（温度 55°C、圧力 533 Pa）により、選択的に留去した。上記の処理で得られる分散液について、含まれるドデシルアミンとポリエチレングリコールの量をガスクロマトグラフィーで分析したところ、最終的に、銀微粒子 100 質量部当たり、ドデシルアミンが 0.1 質量部以下となり、代わって、ポリエチレングリコール 0.54 質量部が銀微粒子表面を被覆する銀微粒子の分散液が得られていた。

導電性金属ペーストは、前記組成の銀微粒子の分散液について、銀微粒子 10

0質量部当たり、酸無水物として、Me-HHPAを0.45質量部、熱硬化性樹脂として、レゾール型フェノール樹脂（群栄化学（株）製、PL-2211）を5質量部添加した。これらを混合した後、攪拌して調製された導電性金属ペーストに関して、それぞれメタルマスクでガラス基板上に膜厚50μm、縦横10×20mmの大きさで塗布し、その表面状態（凝集状態）を確認した後、220℃×60分で硬化した。また、別途、導電性金属ペーストに、チキソ剤もしくは希釈溶剤（トルエン）を加えて、その粘度をおよそ80Pa·sに調整し、ステンレス#500メッシュのスクリーン版でライン／スペース=25／25μmを印刷し、上記の硬化条件で硬化せしめ、その印刷性を評価した。

表2-3に、導電性金属ペーストの組成と、塗布後の表面状態（凝集状態）、得られる熱硬化物の比抵抗、ならびに、粘度をおよそ80Pa·sに調整した際の印刷性に関する評価結果を併せて示す。なお、上記の導電性金属ペースト中に含有される含酸素化合物；ポリエチレングリコールと、酸無水物；Me-HHPAの比率は、ヒドロキシ基1当たり、酸無水物1／2分子の割合である。

(表2-3)

	ドデカンチオール	ポリエチレン グリコール	Me-HHPA	比抵抗 ( $1 \times 10^{-5}$ Ω·cm)	凝集/ 印刷性
実施例 2-6	1.1	0	0.45	3.0	○/○
実施例 2-7	0	0.54	0.45	3.5	○/○

凝集=完全に凝集×、一部凝集△、均一分散○

印刷性=版抜けせず××

一部欠損パターン×

印刷できるもエッチが3～4μmのうねり△

印刷良好で直線性良好○。

本発明の超ファイン回路印刷用の低温焼結型導電性金属ペーストは、ワニス状

の樹脂組成物中に、平均粒子径 100 nm 以下の金属超微粒子を均一に分散してなる導電性金属ペーストとする際、その組成を、ワニス状の樹脂組成物は、有機バインダーとして機能する樹脂成分、酸無水物またはその誘導体、ならびに少なくとも一種以上の有機溶剤を含み、また、金属超微粒子表面は、かかる金属超微粒子に含まれる金属元素と配位的な結合が可能な末端アミノ基を 1 以上有するアミン化合物一種以上により被覆されており、平均粒子径 100 nm 以下の金属超微粒子の 100 質量部に対して、前記アミン化合物一種以上を総和として、0.1～60 質量部、好ましくは 0.5～30 質量部、より好ましくは、1～10 質量部の範囲で、例えば、アルキルアミンを 0.1～15 質量部、さらにポリオキシアルキレンアミンを 5～8 質量部含有する組成とすることにより、塗布・印刷の際には、金属超微粒子の凝集、融着を抑制するものの、その後、例えば、30 0°C を超えない比較的低温で加熱処理（焼成）して、前記金属超微粒子表面を被覆するアミン化合物を有機の酸無水物などとの反応をも利用して、除去し、樹脂成分の硬化に伴い導電性媒体（金属微粒子）成分の接触により電気的導通を達成している従来の粒子径が比較的大きな金属粒子を利用する導電性ペーストとは異なり、物理的な接触に加えて、金属超微粒子相互の融着・融合をも起こさせ、この後者の作用が主体となり、超微細な粒子の緻密なネットワーク状の導通経路を形成させ、所望の導電性の付与を達成することが可能であるという利点を持つ。従って、金属超微粒子を用いることにより、超微細な回路を形成でき、低温硬化によっても低抵抗を達成でき、加えて、単なる粒子の接触による導通経路においては得られない、高い導通安定性とその再現性が確保でき、さらには、加熱硬化する樹脂を含むので、基板に対する密着力も良く、超ファイン回路印刷用の低温硬化型導電性金属ペーストとなる。加えて、本発明の導電性金属ペーストの製造方法では、表面に酸化膜のない、所望の平均粒子径を有する金属超微粒子に対して、例えば、予めアルキルアミンなどをその表面に被覆する分子層として含む原料を用い、好ましくは、それにポリオキシアルキレンアミンを予め作用させ、一部ポリオキシアルキレンアミンにより表面が被覆された状態とした後、残る樹脂組成物の成分と混合することで、本発明の超ファイン回路印刷用の低温焼結型導

電性金属ペーストを簡便に高い再現性で調製することができる。

### 産業上の利用の可能性

本発明の導電性金属ペーストにおいては、導電性媒体として、平均粒子径 0.5 ~ 20  $\mu\text{m}$  の金属フィラーに加えて、平均粒子径 100 nm 以下の金属超微粒子を利用し、その表面は、金属超微粒子に含まれる金属元素と配位的な結合が可能な基として、窒素、酸素、またはイオウ原子を含み、これら原子の有する孤立電子対による配位的な結合が可能な基を有する化合物 1 種以上、例えば、末端アミノ基を 1 以上有するアミン化合物一種以上により被覆された状態とした上で、加熱硬化する樹脂成分、加熱した際に、前記窒素、酸素、またはイオウ原子を含む基との反応性を有する化合物成分、例えば、有機の酸無水物またはその誘導体あるいは有機酸、ならびに一種以上の有機溶剤を含んでなる樹脂組成物中に均一に分散させており、室温近傍において保管する際には、金属超微粒子は窒素、酸素、またはイオウ原子を含む化合物による被覆層によって、その凝集が防止されている。一方、塗布した後、低温での加熱硬化の際、窒素、酸素、またはイオウ原子を含む化合物による被覆層を、前記窒素、酸素、またはイオウ原子を含む基との反応性を有する化合物成分、例えば、有機の酸無水物またはその誘導体あるいは有機酸との反応により除去して、金属超微粒子相互の低温焼成を可能としている。その結果、金属超微粒子を利用することによる、微細なパターン印刷性に加えて、基板上に塗布、焼成した際、密着力が良く、表面形状がなめらかで、また、低抵抗かつ微細な回路を形成できる、高密度な回路印刷用の低温焼結型導電性金属ペーストとして利用される。

## 請求の範囲

## 1. 導電性金属ペーストであつて、

該導電性金属ペーストは、ワニス状の樹脂組成物と、その中に均一に分散された、金属フィラーならびに微細な平均粒子径の金属超微粒子とを含んでなり、

前記金属フィラーは、その平均粒子径が $0.5 \sim 20 \mu\text{m}$ の範囲に選択され、

前記微細な平均粒子径の金属超微粒子は、その平均粒子径が $1 \sim 100 \text{ nm}$ の範囲に選択され、

金属超微粒子表面は、かかる金属超微粒子に含まれる金属元素と配位的な結合が可能な基として、窒素、酸素、またはイオウ原子を含み、これら原子の有する孤立電子対による配位的な結合が可能な基を有する化合物1種以上により被覆されており、

前記金属超微粒子100質量部に対して、前記窒素、酸素、またはイオウ原子を含む基を有する化合物一種以上を総和として、 $0.1 \sim 60$ 質量部を含有してなり、

前記ワニス状の樹脂組成物は、有機バインダーとして機能する樹脂成分、前記窒素、酸素、またはイオウ原子を含む基を有する化合物に対して、加熱した際、その窒素、酸素、またはイオウ原子を含む基との反応性を有する化合物成分、ならびに少なくとも一種以上の有機溶剤を含み、

前記金属フィラーならびに微細な平均粒子径の金属超微粒子の総和、100質量部当たり、前記ワニス状の樹脂組成物を $5 \sim 100$ 質量部含有してなることを特徴とする導電性金属ペースト。

2. 前記窒素、酸素、またはイオウ原子を含む基を有する化合物に対して、加熱した際、その窒素、酸素、またはイオウ原子を含む基との反応性を有する化合物成分として、有機の酸無水物またはその誘導体あるいは有機酸を含むことを特徴とする1に記載の導電性金属ペースト。

3. 微細な平均粒子径の金属超微粒子が、銀、金、銅、白金、パラジウム、ロジウム、ルテニウム、イリジウム、オスミウム、タンクステン、ニッケル、タン

タル、ビスマス、鉛、インジウム、錫、亜鉛、チタンのうち少なくとも1種類以上の金属で形成された金属超微粒子であることを特徴とする1に記載の導電性金属ペースト。

4. 微細な平均粒子径の金属超微粒子は、その平均粒子径が2～10nmの範囲に選択されていることを特徴とする1に記載の導電性金属ペースト。

5. ワニス状の樹脂組成物中に含有される、有機バインダーとして機能する樹脂成分は、熱硬化性樹脂から選択されていることを特徴とする1に記載の導電性金属ペースト。

6. 前記窒素、酸素、またはイオウ原子を含む基を有する化合物として、末端アミノ基を1以上有するアミン化合物一種以上を選択することを特徴とする1に記載の導電性金属ペースト。

7. 末端アミノ基を1以上有するアミン化合物一種以上は、アルキルアミンを含むことを特徴とする6に記載の導電性金属ペースト。

8. 前記金属フィラーと微細な平均粒子径の金属超微粒子との含有比率は、前記微細な平均粒子径の金属超微粒子10質量部当たり、金属フィラーを0.1～1000質量部の範囲に選択されていることを特徴とする1に記載の導電性金属ペースト。

9. ワニス状の樹脂組成物中に、金属フィラーならびに微細な平均粒子径の金属超微粒子を均一に分散してなる導電性金属ペーストを調製するに際し、

前記微細な平均粒子径の金属超微粒子は、その平均粒子径が1～100nmの範囲に選択され、

金属超微粒子表面は、かかる金属超微粒子に含まれる金属元素と配位的な結合が可能な基として、窒素、酸素、またはイオウ原子を含み、これら原子の有する孤立電子対による配位的な結合が可能な基を有する化合物1種以上により被覆された状態において、一種以上の有機溶剤中に分散されてなる金属超微粒子の分散液を用い、

その際、必要に応じて、前記金属超微粒子の分散液は、前記金属超微粒子10質量部に対して、前記窒素、酸素、またはイオウ原子を含む基を有する化合物

一種以上を総和として、0.1～60質量部を含有してなる組成に調製し、前記金属超微粒子の分散液に対して、

前記ワニス状の樹脂組成物に含まれる、有機バインダーとして機能する樹脂成分、前記窒素、酸素、またはイオウ原子を含む基を有する化合物に対して、加熱した際、その窒素、酸素、またはイオウ原子を含む基との反応性を有する化合物成分、ならびに、必要に応じて、有機溶剤を、混合・攪拌して、ワニス状の樹脂組成物とし、その中に、前記金属超微粒子を均一に分散してなるペースト状の混合物とし、

さらに、前記ペースト状の混合物に、その平均粒子径が0.5～20μmの範囲に選択されてなる金属フィラーを加えて、均一に混合してペーストとし、

その際、前記金属フィラーならびに微細な平均粒子径の金属超微粒子の総和、100質量部当たり、前記ワニス状の樹脂組成物の含有比率を5～100質量部に調整してなるペーストとすることを特徴とする導電性金属ペーストの製造方法。

10. 前記窒素、酸素、またはイオウ原子を含む基を有する化合物に対して、加熱した際、その窒素、酸素、またはイオウ原子を含む基との反応性を有する化合物成分が、有機の酸無水物またはその誘導体あるいは有機酸であることを特徴とする9に記載の導電性金属ペーストの製造方法。

11. 導電性金属ペーストであって、

該導電性金属ペーストは、ワニス状の樹脂組成物と、その中に均一に分散された、微細な平均粒子径の金属超微粒子とを含んでなり、

前記微細な平均粒子径の金属超微粒子は、その平均粒子径が1～100nmの範囲に選択され、

金属超微粒子表面は、かかる金属超微粒子に含まれる金属元素と配位的な結合が可能な基として、窒素、酸素、またはイオウ原子を含み、これら原子の有する孤立電子対による配位的な結合が可能な基を有する化合物1種以上により被覆されており、

前記ワニス状の樹脂組成物は、有機バインダーとして機能する樹脂成分、前記窒素、酸素、またはイオウ原子を含む基を有する化合物に対して、加熱した際、

その窒素、酸素、またはイオウ原子を含む基との反応性を有する化合物成分、ならびに少なくとも一種以上の有機溶剤を含み、

前記金属超微粒子 100 質量部に対して、前記窒素、酸素、またはイオウ原子を含む基を有する化合物一種以上を総和として、0.1～60 質量部を含有することを特徴とする導電性金属ペースト。

12. 前記窒素、酸素、またはイオウ原子を含む基を有する化合物に対して、加熱した際、その窒素、酸素、またはイオウ原子を含む基との反応性を有する化合物成分として、有機の酸無水物またはその誘導体あるいは有機酸を含むことを特徴とする 11 に記載の導電性金属ペースト。

13. 微細な平均粒子径の金属超微粒子が、銀、金、銅、白金、パラジウム、ロジウム、ルテニウム、イリジウム、オスミウム、タンクステン、ニッケル、タンタル、ピスマス、鉛、インジウム、錫、亜鉛、チタンのうち少なくとも 1 種類以上の金属で形成された金属超微粒子であることを特徴とする 11 に記載の導電性金属ペースト。

14. 微細な平均粒子径の金属超微粒子は、その平均粒子径が 2～10 nm の範囲に選択されていることを特徴とする 11 に記載の導電性金属ペースト。

15. ワニス状の樹脂組成物中に含有される、有機バインダーとして機能する樹脂成分は、熱硬化性樹脂、あるいは熱可塑性樹脂または熱分解性樹脂から選択されていることを特徴とする 11 に記載の導電性金属ペースト。

16. 前記窒素、酸素、またはイオウ原子を含む基を有する化合物として、末端アミノ基を 1 以上有するアミン化合物一種以上を選択することを特徴とする 11 に記載の導電性金属ペースト。

17. 末端アミノ基を 1 以上有するアミン化合物一種以上は、アルキルアミンを含むことを特徴とする 16 に記載の導電性金属ペースト。

18. ワニス状の樹脂組成物中に、微細な平均粒子径の金属超微粒子を均一に分散してなる導電性金属ペーストを調製するに際し、

前記微細な平均粒子径の金属超微粒子は、その平均粒子径が 1～100 nm の範囲に選択され、

金属超微粒子表面は、かかる金属超微粒子に含まれる金属元素と配位的な結合が可能な基として、窒素、酸素、またはイオウ原子を含み、これら原子の有する孤立電子対による配位的な結合が可能な基を有する化合物 1 種以上により被覆された状態において、一種以上の有機溶剤中に分散されてなる金属超微粒子の分散液を用い、

その際、必要に応じて、前記金属超微粒子の分散液は、前記金属超微粒子 100 質量部に対して、前記窒素、酸素、またはイオウ原子を含む基を有する化合物一種以上を総和として、0.1～60 質量部を含有してなる組成に調製し、前記金属超微粒子の分散液に対して、

前記ワニス状の樹脂組成物に含まれる、有機バインダーとして機能する樹脂成分、前記窒素、酸素、またはイオウ原子を含む基を有する化合物に対して、加熱した際、その窒素、酸素、またはイオウ原子を含む基との反応性を有する化合物成分、ならびに、必要に応じて、有機溶剤を、混合・攪拌して、ワニス状の樹脂組成物とし、その中に、前記金属超微粒子を均一に分散してなるペーストとすることを特徴とする導電性金属ペーストの製造方法。

19. 前記窒素、酸素、またはイオウ原子を含む基を有する化合物に対して、加熱した際、その窒素、酸素、またはイオウ原子を含む基との反応性を有する化合物成分が、有機の酸無水物またはその誘導体あるいは有機酸であることを特徴とする 18 に記載の導電性金属ペーストの製造方法。

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>7</sup> H01B 1/22, 1/00, 13/00, C09J 9/02, 201/00  
B22F 1/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> H01B 1/22, 1/00, 13/00, C09J 9/02, 201/00  
B22F 1/02

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2001  
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2001 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2001

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

WPI (DIALOG)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 10-312712 A (Asahi Chemical Industry Co., Ltd.), 24 November, 1998 (24.11.98) (Family: none)	1-10
Y	Claims 1, 3, 5; Par. Nos. [0017] to [0019], [0021] to [0026], [0029]	11-19
Y	US 5922403 A (Berhan Tecle), 13 July, 1999 (13.07.99), & JP 2000-512339 A Claims 1, 2, 4, 6 to 8; Column 7, lines 10 to 24	11-19

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
18 December, 2001 (18.12.01)

Date of mailing of the international search report  
25 December, 2001 (25.12.01)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## A. 発明の属する分野の分類(国際特許分類(IPC))

Int. C17 H01B 1/22, 1/00, 13/00, C09J 9/02, 201/00  
B22F 1/02

## B. 調査を行った分野

## 調査を行った最小限資料(国際特許分類(IPC))

Int. C17 H01B 1/22, 1/00, 13/00, C09J 9/02, 201/00  
B22F 1/02

## 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996  
日本国公開実用新案公報 1971-2001  
日本国登録実用新案公報 1994-2001  
日本国実用新案登録公報 1996-2001

## 国際調査で使用した電子データベース(データベースの名称、調査に使用した用語)

WPI (DIALOG)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリ*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 10-312712 A (旭化成工業株式会社) 24. 11月. 1998 (24. 11. 98), (ファミリーなし)	1-10
Y	請求項1, 3, 5、【0017】-【0019】、【0021】- 【0026】、【0029】	11-19
Y	US 5922403 A (Berhan T e c l e) 13. 7月. 1999 (13. 07. 99), & JP 2000-512339 A 請求項1, 2, 4, 6-8、第7欄第10-24行	11-19

C欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリ

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献(理由を付す)  
「O」口頭による開示、使用、展示等に旨及する文献  
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献  
「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
「&」同一パテントファミリー文献

## 国際調査を完了した日

18. 12. 01

## 国際調査報告の発送日

25.12.01

## 国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)  
郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

## 特許庁審査官(権限のある職員)

吉水 純子

印

4X 7738

電話番号 03-3581-1101 内線 6414

Translation

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

(PCT Article 36 and Rule 70)

Applicant's or agent's file reference HC+01P199A	FOR FURTHER ACTION	See Notification of Transmittal of International Preliminary Examination Report (Form PCT/IPEA/416)
International application No. PCT/JP01/08340	International filing date (day/month/year) 26 September 2001 (26.09.01)	Priority date (day/month/year) 25 October 2000 (25.10.00)
International Patent Classification (IPC) or national classification and IPC H01B 1/22, 1/00, 13/00, C09J 9/02, 201/00, B22F 1/02		
Applicant HARIMA CHEMICALS, INC.		

1. This international preliminary examination report has been prepared by this International Preliminary Examining Authority and is transmitted to the applicant according to Article 36.
2. This REPORT consists of a total of 3 sheets, including this cover sheet.

This report is also accompanied by ANNEXES, i.e., sheets of the description, claims and/or drawings which have been amended and are the basis for this report and/or sheets containing rectifications made before this Authority (see Rule 70.16 and Section 607 of the Administrative Instructions under the PCT).

These annexes consist of a total of 5 sheets.

3. This report contains indications relating to the following items:

- I  Basis of the report
- II  Priority
- III  Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability
- IV  Lack of unity of invention
- V  Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement
- VI  Certain documents cited
- VII  Certain defects in the international application
- VIII  Certain observations on the international application

Date of submission of the demand 15 May 2002 (15.05.02)	Date of completion of this report 24 January 2003 (24.01.2003)
Name and mailing address of the IPEA/JP	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.